

Chirale lyotrop-lamellare Flüssigkristalle: Phasenverhalten neuer chiraler Amphiphile und Nachweis des elektroklinen Effektes

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

Vorgelegt von

M. Sc. Marc D. Harjung

aus Waiblingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. Frank Gießelmann
Mitberichter:	Apl. Prof. Dr. Thomas Sottmann
Tag der mündlichen Prüfung:	31.07.2019

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
2019

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Chirale lyotrop-lamellare Flüssigkristalle: Phasenverhalten neuer chiraler Amphiphile und Nachweis des elektroklinen Effektes*“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 13.05.2019

Marc D. Harjung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Giesselmann am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart durchgeführt. Teile der Arbeit entstanden aus der Bearbeitung des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekts „Chirale lyotrope Flüssigkristalle“ (GI 243/4).

Tagungsbeiträge

J. R. Bruckner, J. H. Porada, F. Knecht, C. F. Dietrich, M. D. Harjung, F. Giesselmann, “Lyotropic chiral smectic C liquid crystal with polar electro-optic switching”, *25th International Liquid Crystal Conference (CL-02.001)*, Dublin, Ireland, **2014**.

M. D. Harjung, F. Giesselmann, “Electroclinic effect in a lyotropic smectic liquid crystal”, *42nd German Liquid Crystal Conference*, Stuttgart, Deutschland, **2015**.

J. R. Bruckner, F. Knecht, M. D. Harjung, I. Dierking, J. H. Porada, F. Giesselmann: “The lyotropic analogue of the chiral smectic C* phase”, *15th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (Keynote Lecture)*, Prag, Tschechische Republik, **2015**.

M. D. Harjung, F. Giesselmann, “Electroclinic effect in a chiral lyotropic lamellar phase”, *Joint Conference of the British & German Liquid Crystal Societies*, Edinburgh, Schottland, **2016**.

Ch. Schubert, R. P. Lemieux, M. D. Harjung, K. Schmitt, J. Bruckner, F. Giesselmann, “Design of new chiral SmC* lyotropic liquid crystals”, *99th Canadian Chemistry Conference & Exhibition*, Halifax, Kanada, **2016**.

F. Knecht, C. P. J. Schubert, M. D. Harjung, J. H. Porada, R. P. Lemieux, and F. Giesselmann, “Search for new lyotropic smectic C* materials”, *45th German Liquid Crystal Conference*, Luxemburg, **2018**.

Publikationen aus dieser Thesis

M. D. Harjung, Ch. P. J. Schubert, F. Knecht, J. H. Porada, R. P. Lemieux and F. Giesselmann, „New amphiphilic materials showing the lyotropic analogue to the thermotropic smectic C* liquid crystal phase“, *Journal of Materials Chemistry C*, 5(30), 7452–7457, **2017**.

M. D. Harjung and F. Giesselmann, „Electroclinic effect in the chiral lamellar α phase of a lyotropic liquid crystal“, *Physical Review E*, 97, 032705, **2018**.

Weitere Publikationen auf dem Gebiet der Flüssigkristalle

E. Wuckert, M. D. Harjung, N. Kapernaum, C. Mueller, W. Frey, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, „Photoresponsive ionic liquid crystals based on azobenzene guanidinium salts“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(13), 8382–8392. **2015**.

Danksagung

Ich möchte all jenen danken, die mich während meiner Promotion unterstützt und zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Prof. Dr. Frank Gießelmann für die hervorragende Betreuung, welche sich über den Tellerrand des Fachgebiets hinaus erstreckte, und für die Möglichkeit, auf dem sehr interdisziplinären und herausfordernden Gebiet der lyotropen Flüssigkristalle in internationalen Forschungsprojekten mitzuwirken,
- Apl. Prof. Dr. Thomas Sottmann für die Übernahme des Zweitgutachtens,
- Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,
- Dr. Christopher P. J. Schubert und Prof. Dr. Robert P. Lemieux für die fruchtbare Zusammenarbeit und zahlreiche neue Materialien,
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die tolle Arbeitsatmosphäre, wissenschaftlichen Austausch, konstruktive Kritik und die schöne Zeit.
- Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Friederike Knecht, Iris Wurzbach, Clarissa Dietrich, Christian Schlick, Dr. Nadia Kapernaum, Carsten Müller, Christina Abele, Christian Funk und Bernadette Gippert.
- Boris Tschertsche möchte ich für die zahlreichen Hilfestellungen bei elektrotechnischen sowie messtechnischen Fragestellungen danken,
- Dr. Stefan Jagiella für den IT-Support und die vielfältige Unterstützung in allen Lebenslagen einer Promotion.
- Gabriele Bräuning danke ich für die tägliche Unterstützung im Laboralltag, Synthese und zahlreiche DSC-Messungen,
- meinen Forschungspraktikanten Tamara Schad und Katharina Schmitt für die gute Zusammenarbeit,
- Dr. Jan Meisner für die Unterhaltung in den zahlreichen gemeinsamen Kaffeepausen,
- meinen Kommilitonen und Freunden für die schöne Zeit neben dem Forscher-Alltag.
- Und ein ganz besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie, die dieses Vorhaben in all den Jahren immer mitgetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Lateinische Symbole.....	I
Griechische Symbole.....	IV
Akronyme	VI
1 Einführung	1
1.1 Flüssigkristalline Phasen.....	1
1.2 Chiralitätseffekte in thermotrop-smektischen Phasen.....	5
1.3 Chiralitätseffekte in lyotrop-lamellaren Phasen	9
2 Zielsetzung	11
3 Experimentelle Grundlagen und Methoden	12
3.1 Materialien und Probenpräparation.....	12
3.1.1 Materialien	12
3.1.2 Probenpräparation	15
3.2 Polarisationsmikroskopie	19
3.2.1 Grundlagen.....	19
3.2.2 Experimentelles	25
3.3 Röntgendiffraktometrie.....	27
3.3.1 Grundlagen.....	27
3.3.2 Experimentelles	30
3.4 Registrierende Differentialkalorimetrie.....	32
3.4.1 Grundlagen.....	32
3.4.2 Experimentelles	34

4	Teil A: Neue lyo-SmC*-Amphiphile	36
4.1	Synthesestrategie	36
4.2	Voruntersuchungen potenzieller lyo-SmC*-Amphiphile	37
4.3	Charakterisierung und Phasenverhalten des Systems QL38-6/Formamid	48
4.3.1	Nachweis der lyo-SmC*-Phase	48
4.3.2	Phasendiagramm	52
4.3.3	Einfluss der Lösemittelkonzentration	55
5	Teil B: Elektrokliner Effekt in chiralen L_{α}^*-Phasen	62
5.1	Landau-Theorie.....	62
5.2	Elektrooptische Untersuchungen	66
5.3	Experimenteller Nachweis.....	69
5.4	Eigenschaften.....	79
5.4.1	Chirale Natur	79
5.4.2	Feldabhängigkeit	81
5.4.3	Temperaturabhängigkeit.....	83
5.5	Konzentrationsabhängigkeit.....	86
6	Zusammenfassung.....	92
7	Summary.....	95
	Literatur.....	99
	Anhang.....	107
	Untersuchten Referenzmaterialien	108
	Vergleich der untersuchten G10-Charge	116
	Schichtdicke in Abhängigkeit des Lösemittelgehaltes	120

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

<u>Kürzel</u>	<u>Bedeutung</u>
\perp	orthogonal
\parallel	parallel
a_{cc}	Verbreiterungskoeffizient eines Cole-Cole-Relaxationsprozesses
b	zweiter Landau-Koeffizient
c	dritter Landau-Koeffizient
C	bilineare Kopplungskonstante
C_2	zweizählige Drehachse und Schoenflies-Symbol einer Punktgruppe mit zweizähliger Rotationssymmetrie
C_{2h}	Schoenflies-Symbol einer Punktgruppe mit zweizähliger Rotationssymmetrie mit orthogonaler Spiegelebene
C_∞	∞ -zählige Drehachse
C_p	isobare Wärmekapazität
d	smektische Schichtdicke
d_{Amph}	Dicke der Amphiphil-Doppelschicht
d_{LM}	Dicke der Lösemittelschicht
d_s	Probendicke
\mathbf{E}	elektrischer Feldvektor
E	Stärke des elektrischen Feldes
E_0	Amplitude des elektrischen Feldes
E_1, E_2	Projektionen des elektrischen Feldvektors
e_c	elektrokliner Koeffizient
f	Frequenz

$F(\mathbf{q})$	Molekülformfaktor
g	Freie Enthalpiedichte
G	Freie Enthalpie
g_0	Anteil der Freien Enthalpiedichte, der nicht vom Ordnungsparameter abhängt
$g(\mathbf{r})$	radiale Verteilungsfunktion
H	Enthalpie
ΔH	latente Wärme einer Phasenumwandlung erster Ordnung
ΔH_u	Phasenumwandlungsenthalpie
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes in Abwesenheit eines elektrischen Feldes
$I(\delta\theta)$	Intensität des transmittierten Lichtes in Abhängigkeit des elektroklinen Effektes
$I(\mathbf{q})$	Streuintensität als Funktion des Streuvektors
j	Laufvariable
\mathbf{k}	Schichtnormale einer smektischen Flüssigkristallphase
\mathbf{k}_0	Wellenvektor des Röntgenstrahls
\mathbf{k}_s	Wellenvektor des Röntgenstrahls nach einem Streuprozess
m	Steigung
n_i	Laufvariable
n	Brechungsindex
Δn	Doppelbrechung
\mathbf{n}	Direktor einer Flüssigkristallphase
N	Anzahl der Atome
$\delta\mathbf{P}$	Vektor der induzierten Polarisation
$\Delta P(T)$	Differenz der Heizleistung in Abhängigkeit der Temperatur
\mathbf{P}_s	Vektor der Spontanpolarisation einer ferroelektrischen Phase
\mathbf{q}	Streuvektor
S	Probe (<i>engl. sample</i>)
\mathbf{S}	Ausbreitungsrichtung des Lichtes
$S(\mathbf{q})$	Strukturfaktor
S_2	Orientierungsordnungsparameter
t	Zeit

T	Temperatur
T_0	Metastabilitätsgrenztemperatur
T_{AC}	Temperatur der Phasenumwandlung in die thermotrope SmC*- bzw. lyo-SmC*-Phase
T_c	kritische Temperatur einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung
T_s	Starttemperatur
T_{Sdp}	Siedetemperatur
w	Massenanteil an Lösemittel
wt-%	Massenanteil in Gewichtsprozent
x, y, z	kartesische Koordinaten

Griechische Symbole

Kürzel	Bedeutung
α	erster Landau-Koeffizient
β	Heizrate
β_j	Neigungswinkel eines Mesogens j
$\delta\theta$	induzierter Direktorneigungswinkel
$\delta\theta_{\max}$	maximal induzierbarer Direktorneigungswinkel einer frequenzabhängigen Messung des elektroklinen Effektes.
Δ_0	Phasenwinkel zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl
ϵ_0	elektrische Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivitätskonstante
θ	spontaner Direktorneigungswinkel oder auch Tiltwinkel
Θ	allgemeiner Ordnungsparameter einer geneigten SmC*-Phase
θ_{diff}	Streu- bzw. Beugungswinkel des Röntgenstrahls
κ	Verhältnis aus Feldkopplungsterm ($\epsilon_0\chi_0C$) und erstem Landau-Koeffizient (α)
ξ	Korrelationslänge
ξ_A	Korrelationslänge in der SmA*-Phase
ρ	Dichte
ρ_{Amph}	lokale Dichte in der Amphiphil-Doppelschicht
ρ_{LM}	lokale Dichte der Lösemittelschicht
σ_h	horizontale Spiegelebene
Σ	Translationsordnungsparameter
τ	Relaxationszeit
τ_{10-90}	Schaltzeit, nach der die Transmission von 90% auf 10% abgeklungen ist
ϕ_j	Azimutalwinkel der langen Achse eines mesogenen Moleküls j
φ	Winkel zwischen optischer Achse von Probe und Polarisator

φ_0	Winkel zwischen optischer Achse von Probe und Polarisator in Abwesenheit eines elektrischen Feldes
χ_0	dielektrische Suszeptibilität
ψ	Winkel, den Polarisator und Analysator einschließen
ω	Kreisfrequenz

Akronyme

Kürzel	Bedeutung
2D	zweidimensional
A	Analysator
AO	außerordentlicher Strahl
C-C	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung
C ₁₂ H ₂₆	<i>n</i> -Dodekan
col	kolumnare Phase
cr	kristalliner Festkörper (<i>engl.</i> : <i>crystal</i>)
D	Detektor
DA7	(<i>S</i>)-4'-(3-methylnonanoyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl 4-((6-(propionyloxy)hexyl)oxy)
DOBAMBC	(<i>S</i>)-2-methylbutyl (<i>E</i>)-3-(4-(((<i>E</i>)-4-(decyloxy)benzyliden)amino)phenyl)acrylat
ddH ₂ O	doppelt destilliertes Wasser
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DSC	Registrierende Differentialkalorimetrie (<i>engl.</i> : <i>differential scanning calorimetry</i>)
EG	Ethylenglykol
endo	endothermer Wärmefluss
exo	exothermer Wärmefluss
FLC	Ferroelektrischer Flüssigkristall (<i>engl.</i> : <i>ferroelectric liquid crystal</i>)
G10	(<i>R</i>)-3-(2-(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy)ethoxy)propan-1,2-diol
Gly	Glycerin
H-Brücken	Wasserstoffbrückenbindungen
HCONH ₂	Formamid
iso	isotrope Phase
ITO	Indium-Zinn-Oxid (<i>engl.</i> : <i>indium tin oxide</i>)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
VI	

IPC	Institut für Physikalische Chemie Universität Stuttgart
L	Lichtquelle
L_{α}	lamellare α -Phase
L_{α}^*	chirale lamellare α -Phase
$L_{\alpha'}^*$	Bezeichnung der lyo-SmC*-Phase in Anlehnung an die bestehende Nomenklatur lyotroper Phasen
$L_{\beta'}^*$	lamellare β' -Gelphase
lyo-SmC*	lyotropes Analogon der SmC*-Phase
N*	cholesterische Phase
O	ordentlicher Strahl
P	Polarisator
PhP	2-Phenylpyrimidin
POM	Polarisationsmikroskopie (<i>engl.: polarized optical microscopy</i>)
QL35-6	(<i>R</i>)-3-(2-(4-(5-(Hexyloxy)pyrimidin-2-yl)phenoxy)ethoxy)propan-1,2-diol
QL36-6	(<i>R</i>)-3-(2-((2-(4-(Hexyloxy)phenyl)pyrimidin-5-yl)oxy)ethoxy)propan-1,2-diol
QL38-4	(<i>R</i>)-2-Butoxy-7-(2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethoxy)-9H-fluoren-9-on
QL38-5	(<i>R</i>)-2-(2-(2,3-Dihydroxypropoxy)ethoxy)-7-(pentyloxy)-9H-fluoren-9-on
QL38-6	(<i>R</i>)-2-(2-(2,3-Dihydroxypropoxy)ethoxy)-7-(hexyloxy)-9H-fluoren-9-on
QL41-6	(<i>R</i>)-2-((6-Chlorohexyl)oxy)-7-(2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethoxy)-9H-fluoren-9-on
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>engl.: small angle X-ray scattering</i>)
SmA	smektische A-Phase
SmA*	chirale smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmC*	chirale smektische C-Phase
SmE	smektische E-Phase
SSFLC	oberflächenstabilisierte ferroelektrische Flüssigkristallphase (<i>engl.: surface-stabilized ferroelectric liquid crystal</i>)
UV	ultraviolett

WAXS

Röntgenweitwinkelstreuung (*engl.: wide angle X-ray scattering*)

WL50

2-(((2*R*,3*R*)-2,3-Difluorohexyl)oxy)-7-(2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethoxy)-9*H*-fluoren-9-on

1 Einführung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach neuen lyotropen SmC*-Flüssigkristallphasen sowie dem elektroklinen Effekt, welcher aufgrund der zahlreichen Analogien zwischen thermotropen und lyotropen Phasen nun erstmals in chiral-lamellaren Phasen nachgewiesen werden konnte. Die folgende Einführung soll grundlegende Konzepte und Begrifflichkeiten vermitteln, die notwendig sind, um ein generelles Verständnis der Zielsetzung und der anschließenden Diskussion der Messergebnisse zu gewährleisten. Beginnend mit einer allgemeinen Einführung zu thermotropen Flüssigkristallphasen wird auf die Chiralitätseffekte thermotroper, chiral-smektischer Phasen eingegangen, zu denen auch der elektrokline Effekt zählt. Die anschließende Betrachtung chiral-lamellarer Phasen diskutiert Auswirkungen, welche sich im Fall lyotrop-lamellarer Phasen ergeben.

1.1 Flüssigkristalline Phasen

Flüssigkristalline Phasen sind Mesophasen, die zwischen den beiden klassischen Aggregatzuständen flüssig und kristallin einzuordnen sind. Nach der IUPAC-Definition (**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry) handelt es sich um einen mesomorphen Zustand mit langreichweitiger Orientierungsordnung und unvollständiger oder fehlender Positionsfernordnung.^[1] Im Unterschied zu nahgeordneten Flüssigkeiten führt eine Fernordnung zu richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften.

Grundsätzlich lassen sich flüssigkristalline Phasen dabei in zwei Gruppen klassifizieren: thermotrope und lyotrope Flüssigkristallphasen. Für einen konstanten Umgebungsdruck bilden sich thermotrope Mesophasen – in einem Temperaturbereich zwischen dem

kristallinene Zustand und der isotropen Schmelze – als Folge einer Temperaturänderung.^[2] Mesogene Moleküle bilden die Bausteine der thermotropen Flüssigkristallphase. Um eine langreichweitige Orientierungsfernordnung auszubilden, besitzen sie eine von der Kugelform abweichende (anisometrische) Molekülgestalt. Obwohl hierzu grundsätzlich eine Vielzahl von Molekülgeometrien denkbar ist, wird in der hier vorliegenden Arbeit nur der Fall stäbchenförmiger (kalamitischer) Mesogene diskutiert. Mesogene müssen dabei nicht zwingend einzelne Moleküle sein. Durch die Selbstorganisation von Amphiphilen in Gegenwart von einem Lösemittel entstehen anisometrische mizellare Aggregate, welche die Bausteine lyotroper Mesophasen darstellen.^[3] Neben der Temperatur reagieren lyotrope Mesophasen maßgeblich auf eine Änderung des Lösemittelgehalts.

In beiden Fällen liegt der Ursprung der Orientierungsfernordnung in der anisometrischen Form der Mesogene. Maier und Saupe lieferten eine erste molekular statistische Beschreibung, welche den Ursprung der langreichweitigen Orientierungsordnung anhand eines Mean-Field-Ansatzes beschreibt. Aus der wechselseitigen Ausrichtung stäbchenförmiger Mesogene resultiert eine Vorzugsorientierung der Mesogen-Längsachsen: der Direktorⁱ \mathbf{n} . Die Orientierungsfernordnung wird dabei durch den Orientierungsordnungsparameter S_2 quantifiziert:^[5]

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta_j - 1 \rangle \quad (1-1)$$

S_2 ist vom Winkel β_j abhängig, welchen die Längsachsen der Mesogene j mit dem Direktor \mathbf{n} einschließen. Der Orientierungsordnungsparameter liefert also ein Maß für die axiale Orientierungsordnung, welche mit $S_2 = 0$ der einer isotropen Phase entspricht und mit $S_2 = 1$ der einer perfekten Orientierungsfernordnung entlang des Direktors.ⁱⁱ Typische Werte für thermotrope smektische Phasen liegen im Bereich von $S_2 = 0,4 - 0,9$.^[6,7]

Neben der langreichweitigen Orientierungsfernordnung tritt in smektischen Mesophasen zudem das Phänomen der Positionsfernordnung auf (vgl. Abbildung 1.1). Die Organisation der Mesogene in Schichten führt zu einer eindimensionalen Positionsfernordnung entlang der smektischen Schichtnormalen, wobei die Mesogene innerhalb der Schichten von SmA- oder SmC-Phasen weiterhin einen fluiden Charakter vorweisen.^[8,9] Diese

ⁱ Der Direktor ist als Einheitsvektor definiert, die Richtungen $+\mathbf{n}$ bzw. $-\mathbf{n}$ sind dabei gleichwertig.^[4]

ⁱⁱ Rechnerisch sind für $\beta_j = 0$ auch Werte für S_2 von bis zu $-1/2$ möglich. Sie wurden bisher jedoch in Flüssigkristallen nicht beobachtet.

Schichtordnung erfordert einen weiteren Ordnungsparameter, den Translationsordnungsparameter Σ , der nach Kobayashi and McMillan^[10-12] die mittlere Auslenkung der Mesogenschwerpunkte bezüglich einer periodischen Stapelung entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} berücksichtigt:

$$\Sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi k_j}{d} \right) \right\rangle, \quad (1-2)$$

k_j beschreibt die Position eines Mesogens j in Richtung der Schichtnormalen bei definierter Schichtperiodizität d . Die Charakteristik der fluiden SmA-Phasen mit paralleler Ausrichtung von Direktor und Schichtnormalen ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$) wird hinreichend durch diese zwei genannten Ordnungsparameter beschrieben.

Der wesentliche Unterschied zwischen SmA- und SmC-Phasen liegt im Winkel, den Direktor und Schichtnormale einschließen. Kommt es beim Übergang in die SmC-Phase zum Neigen des Direktors, so wird die Rotationssymmetrie (C_∞) um \mathbf{n} und \mathbf{k} gebrochen. Die

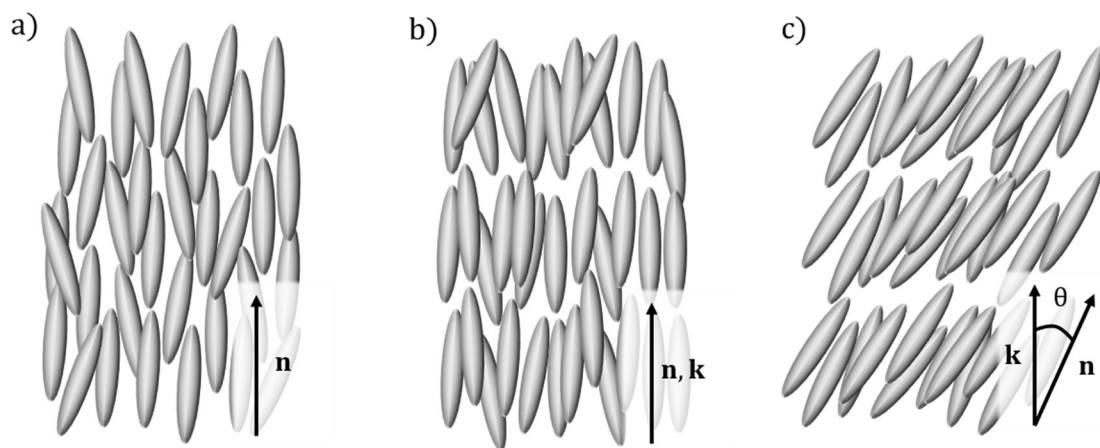


Abbildung 1.1: a) Kalamitische Mesogene einer nematischen Phase, die sich aufgrund der anisometrischen Form entlang einer mittleren Vorzugsorientierung, dem Direktor \mathbf{n} , ausrichten. b) Smektische A-Phase die neben einer Vorzugsorientierung entlang des Direktors eine Segregation in Schichten zeigt. Die Schichtnormale \mathbf{k} verläuft dabei parallel zur Vorzugsorientierung der Mesogene. c) Auch in der smektischen C-Phase zeigt sich eine mittlere Vorzugsorientierung der Mesogene die eine Schichtsegregation vorweisen. In der smektischen C-Phasen ist der Direktor \mathbf{n} jedoch bezüglich der Schichtnormalen \mathbf{k} um den Winkel θ geneigt.

Betrachtung der Problemstellung in Polarkoordinaten führt zu der von de Gennes^[13] formulierten Beschreibung des komplexen Ordnungsparameters der SmC-Phase (Θ):

$$\Theta = \langle \theta_j \exp(i\phi_j) \rangle \quad (1-3)$$

Neben der Größe des Neigungswinkels einzelner Mesogene θ_j muss dadurch auch deren azimutale Verteilung ϕ_j berücksichtigt werden. Abbildung 1.2 veranschaulicht die Geometrie der SmC-Phase, bei welcher der Direktor einer SmC-Phase auf der Mantelfläche eines Kegels um \mathbf{k} lokalisiert ist. Die mittlere Richtung der Neigungswinkel einzelner Komponenten j spielt damit eine außerordentlich große Rolle. Nur für eine einheitliche azimutale Ausrichtung der Mesogene definiert der mittlere Neigungswinkel $\langle \theta_j \rangle$ den Betrag des Ordnungsparameters (vereinfacht θ). Für eine homogene Verteilung in ϕ hingegen verschwindet dieser ($\Theta = 0$).

Im Fall synklin geneigter Mesogen führt eine C_2 -Achse orthogonal auf der von \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannten Ebene zu der monoklinen C_{2h} -Symmetrie der nicht-chiralen SmC-Phase. Die Spiegelebene (σ_h), welche durch \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannt wird, verbietet das Ausbilden einer polaren C_2 -Achse. Diese Gegebenheit ändert sich für den Fall der chiralen SmC*-Phase mit polarer C_2 -Symmetrie und stellt den Ursprung des ferroelektrischen Verhaltens sowie zahlreicher Chiralitätseffekte in der SmC*-Phase dar.

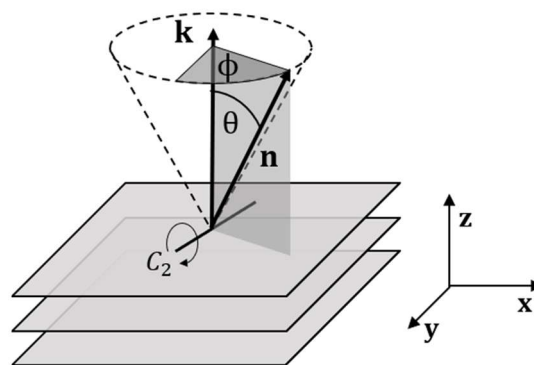


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Geometrie einer SmC-Phase. Durch das Neigen des Direktors schließen Schichtnormale \mathbf{k} und Direktor \mathbf{n} den Winkel θ ein. ϕ beschreibt die azimutale Ausrichtung und legt damit die Neigungsrichtung, d. h. die von \mathbf{k} und \mathbf{n} aufgespannten Neigungsebene fest.

1.2 Chiralitätseffekte in thermotrop-smektischen Phasen

Bereits 1975 erkannte R. B. Meyer, dass chirale Komponenten entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften geneigter smektischer Mesophasen haben.^[14] Dabei spielt es keine Rolle, ob die Bausteine der Phasen selbst chiral sind oder chirale Komponenten beige- mischt werden. In der nicht-chiralen SmC-Phase stellt die aus Direktor und Schichtnor- malen aufgespannte Ebene eine Spiegelebene dar (siehe Abbildung 1.3). Chirale Bestand- teile führen zum Verlust der Spiegelsymmetrie, wodurch die Rotation um die C_2 -Achse als einziges Symmetrieelement verbleibt (Punktgruppe C_2). Die molekulare Rotation chiraler Mesogene erfährt im allgemeinen Fall ein Potenzial, das im zeitlichen Mittel zu einer be- vorzugten azimuthalen Ausrichtung führt^[15] und eine präferierte Ausrichtung molekularer Querdipolmomente entlang der C_2 -Achse zur Folge hat.^[16] Dieser Prozess äußert sich in der spontanen, kollektiven Polarisation entlang der Symmetrieachse, welche, aufgrund

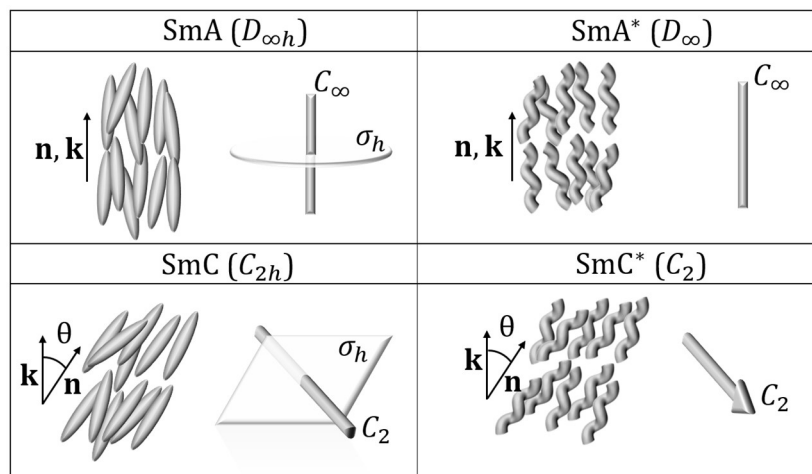


Abbildung 1.3: a) Lokale Symmetrie der thermotropen SmA- bzw. SmC-Phase sowie die Symmetrie deren chiraler Vertreter: SmA*- und SmC*-Phase. Im Fall der chiralen Mesogene wird die Spiegelsymmetrie orthogonal zur Drehachse gebrochen, wodurch die $D_{\infty h}$ -Symmetrie der SmA-Phase in die D_{∞} -Symmetrie der SmA*-Phase übergeht. Gleich- ermaßen geht die C_{2h} -Symmetrie der SmC-Phase in die C_2 -Symmetrie (SmC*-Phase) über.

der Symmetrie an die Neigung des Direktors gekoppelt ist. Um auf die chiralen Eigenschaften der Phasen hinzuweisen, werden die entsprechenden Phasensymbole mit einem Stern gekennzeichnet (SmA^* , SmC^* , ...).

Das spontane Entstehen einer Polarisation (P_s) ist eine charakteristische Eigenschaft von Ferroelektrika, weshalb R. B. Meyer die geneigte SmC^* -Phase auch als ferroelektrische Flüssigkristallphase bezeichnete (*engl. ferroelectric liquid crystal* kurz: FLC). Genau genommen ist die Bezeichnung der SmC^* -Phase als ferroelektrische Phase nur dann korrekt, wenn sie mit einer makroskopisch beobachtbaren Polarisation einhergeht, in der sich zwei stabile Zustände ferroelektrisch schalten lassen.

Das wohl offensichtlichste Merkmal für die Chiralität einer SmC^* -Phase ist das Ausbilden eines helikalen Direktorfeldes mit typischen Ganghöhen im Mikrometerbereich. Folgt der spiralförmigen Präzession des Direktorfeldes gleichermaßen eine Drehung der Spontanpolarisation ($\mathbf{P}_s \perp \mathbf{n}, \mathbf{k}$), so mittelt sich die Polarisation bei einer 360° -Drehung makroskopisch zu null. Die makroskopisch beobachtbare Überstruktur setzt eine Korrelation des Direktors zwischen benachbarten Schichten voraus. Die Korrelation einzelner Schichten muss sich dabei auf die azimutale Richtung, d. h. die Neigungsrichtung einzelner Schichten erstrecken. Der azimutale Winkel von \mathbf{n} ändert sich dabei nur minimal bezüglich der vorangegangenen Schichten, sodass sich die helikale Ganghöhe über Tausende smektischer Schichten erstrecken kann (vgl. Abbildung 1.4).^[17]

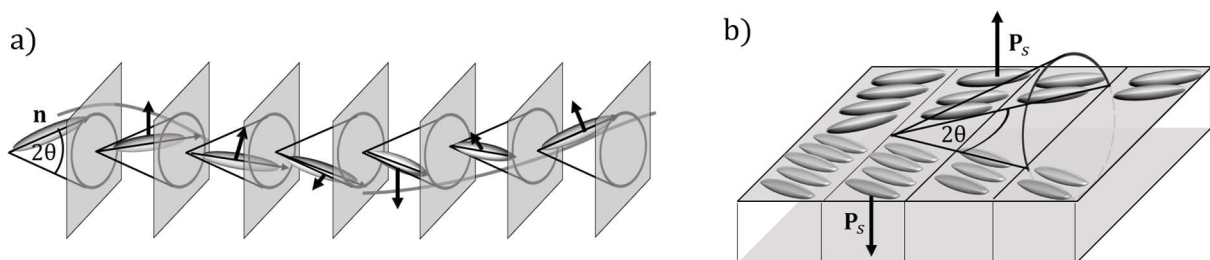


Abbildung 1.4: a) Helikal verdrilltes Direktorfeld einer chiralen SmC^* -Phase ohne die begrenzenden Randbedingungen beschichteter Flüssigkristallzellen. b) Oberflächenstabilisierter Zustand eines SSFLC-Ferroelektrikums mit zwei möglichen Ausrichtungen des Direktorneigungswinkels θ auf dem SmC -Konus.

Clark und Lagerwall zeigten 1980, dass sich ein ferroelektrischer Zustand chiraler SmC^* -Phasen durch Oberflächenstabilisierung realisieren lässt (SSFLC-Zustand), wobei das Bilden der helikalen Überstruktur unterdrückt wird. Die planaren Randbedingungen beschichteter Glasplatten mit sehr geringem Abstand – typischerweise wenige Mikrometer – führen, wie in Abbildung 1.4 b) illustriert, zu ferroelektrischen Domänen mit entgegengesetzter elektrischer Polarisation.^[18] Domänen mit einheitlicher Ausrichtung von \mathbf{n} und \mathbf{k} unterscheiden sich im Vorzeichen der Neigungsrichtung ($\pm\theta$). Gemäß der polaren Symmetrieachse, die in chiralen SmC^* -Phasen senkrecht auf \mathbf{n} und \mathbf{k} steht, resultiert eine makroskopische Polarisation der synklin ausgerichteten Schichten. Bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes lassen sich die ferroelektrischen Domänen durch Rotation auf dem SmC -Konus ineinander überführen.

Eine weitere Eigenschaft, die eng mit dem ferroelektrischen Verhalten der SmC^* -Phase zusammenhängt, ist der sog. elektrokline Effekt. Er bezeichnet ein feldinduziertes Neigen des Direktors, das in allen chiral smektischen Phasen auftritt und sich damit – im Gegensatz zum ferroelektrischen Schalten – auch in paralektrischen SmA^* -Phase findet. Erstmals wurde der Effekt 1977 von Garoff und Meyer in einer thermotropen SmA^* -Phase nahe der SmA^* - SmC^* -Phasenumwandlung beobachtet.^[19,20] Mit dem Direktor als optischer Achse einer SmA^* -Phase lässt sich zwischen gekreuzten Polarisationen ein enorm schnelles elektrooptisches Schalten realisieren, das linear mit dem elektrischen Feld einhergeht und aufgrund von Schaltzeiten im Sub-Mikrosekundenbereich großes Interesse hervorrief.

Garoff und Meyer beschrieben den Ursprung des kollektiven Phänomens durch generelle Symmetrieargumente. Das Anlegen des externen E-Feldes entlang der smektischen Schichten ($\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$) bewirkt in einer chiralen SmA^* -Phase (ähnlich zur Entstehung der polaren Achse einer SmC^* -Phase) eine elektrische Polarisation, die mit einer bevorzugten Ausrichtung transversaler Dipolmomente einhergeht (vgl. Abbildung 1.5 a). Bei einer linearen Kopplung von Polarisation und Direktorneigungswinkelⁱⁱⁱ führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Polarisation ($\delta\mathbf{P}$) orthogonal zu \mathbf{n} und \mathbf{k} , was zum elektroklinen Beitrag des Direktorneigungswinkels ($\delta\theta$) führt.

ⁱⁱⁱ Im chiralen Medium ist die aus Polarisation $\delta\mathbf{P}$ und \mathbf{k} aufgespannte Ebene keine Spiegelebene (im Gegensatz zu einer nicht-chiralen SmA -Phase). Das bedeutet, dass sich die molekularen Beiträge zum Neigungswinkel im elektrischen Feld nicht zu Null mitteln. Es besteht eine lineare Kopplung zwischen $\delta\mathbf{P}$ und $\delta\theta$ (analog zur linearen Kopplung \mathbf{P}_s und θ in der SmC^* -Phase).

Allein aus der Symmetrie der Phase folgt also, dass das Anlegen eines elektrischen Feldes mit einem induzierten Neigungswinkel $\delta\theta$ verbunden sein muss. Oder vereinfacht gesagt: Nach dem Curie-Prinzip reduziert der polare Vektor des elektrischen Feldes die Symmetrie der ungestörten SmA^* -Phase (D_∞ -Symmetrie) zur polaren C_2 -Symmetrie (Punktgruppe einer chiralen SmC^* -Phase), die einen geneigten Direktor senkrecht zur C_2 -Achse erlaubt.

Es zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit des elektrooptischen Effektes, welcher besonders in der Nähe von SmA^* - SmC^* -Phasenumwandlungen auftritt. Nur in einem Temperaturbereich nahe der kritischen Phasenumwandlungstemperatur (T_c) ist der elektrokline Effekt meist hinreichend groß, um ihn elektrooptisch beobachten zu können. Abbildung 1.5 b) zeigt das kritische Verhalten von $\delta\theta(T, E)$ in der SmA^* -Phase, welches gegen T_c divergiert. Im Fall thermotroper Phasen gelang der Nachweis des elektroklinen Effektes daher erstmals im Vorumwandlungsregime einer SmA^* - SmC^* -Umwandlung. In Abschnitt 5.1 wird die Charakteristik des elektroklinen Effektes (wie auch dessen Temperaturabhängigkeit) nochmals aufgegriffen, um vertiefere Grundlagen zu vermitteln.

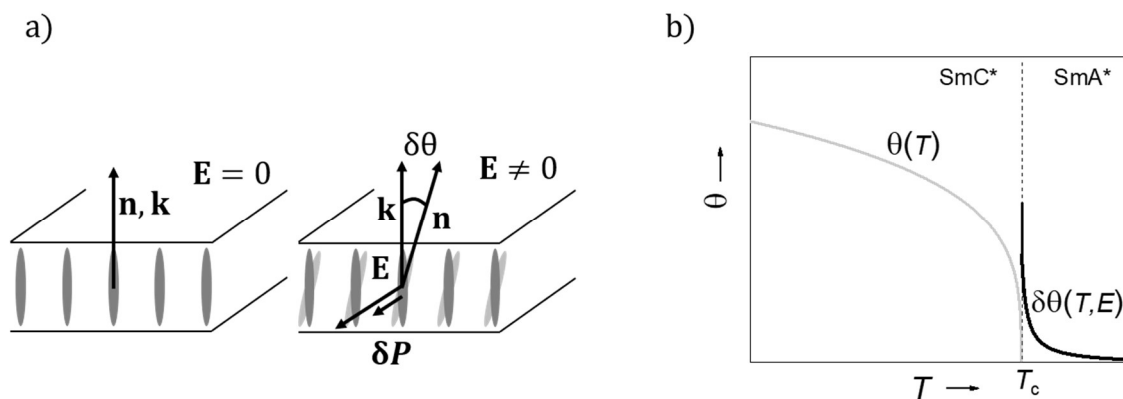


Abbildung 1.5: a) Schematische Darstellung des elektroklinen Effektes. In Abwesenheit des elektrischen Feldes (links) ist der Direktor \mathbf{n} in Richtung der Schichtnormalen \mathbf{k} ausgerichtet. Das Anlegen eines elektrischen Feldes (rechts) induziert eine Polarisation $\delta\mathbf{P}$ orthogonal zu \mathbf{n} und \mathbf{k} , was bei einer linearen Koppelung von Polarisation und Direktorneigungswinkel zu einem elektroklinen Beitrag zum Direktorneigungswinkel ($\delta\theta$) führt.^[21] b) Temperaturabhängiger Verlauf des induzierten Tiltwinkels einer SmA^* -Phase. Im Fall einer darunterliegenden SmC^* -Phase wird der elektrokline Effekt der SmA^* -Phase besonders groß, als Folge von Vorumwandlungseffekten am SmA^* - SmC^* -Übergang.^[22]

1.3 Chiralitätseffekte in lyotrop-lamellaren Phasen

Im Jahr 2013 entdeckten Bruckner *et al.* das lyotrope Pendant zur thermotropen SmC*-Phase. Im Gegensatz zu anderen geneigten, lyotropen Mesophasen (wie bspw. die $L_{\beta'}^*$ -Gelphase^[21]) zeichnet sich die lyo-SmC*-Phase^[22-24] (oder auch $L_{\alpha'}^*$ -Phase) dadurch aus, dass die Amphiphile in den Doppelschichten eine flüssigkeitsähnliche Nahordnung vorweisen. Abbildung 1.6 zeigt ein schematisches Modell der Phase aus einheitlich geneigten Amphiphil-Doppelschichten, die durch Lösemittelschichten voneinander separiert vorliegen. Durch die gleichgerichtete, syncline Korrelation der Tiltrichtungen zeigt sich auch makroskopisch ein Direktor der Phase, der bezüglich der Schichtnormalen um θ geneigt ist. Auch die lyo-SmC*-Phase zeigte daher die Bildung eines helikalen Direktorfeldes, deren Helixganghöhe sich über einen makroskopischen Bereich von mehreren

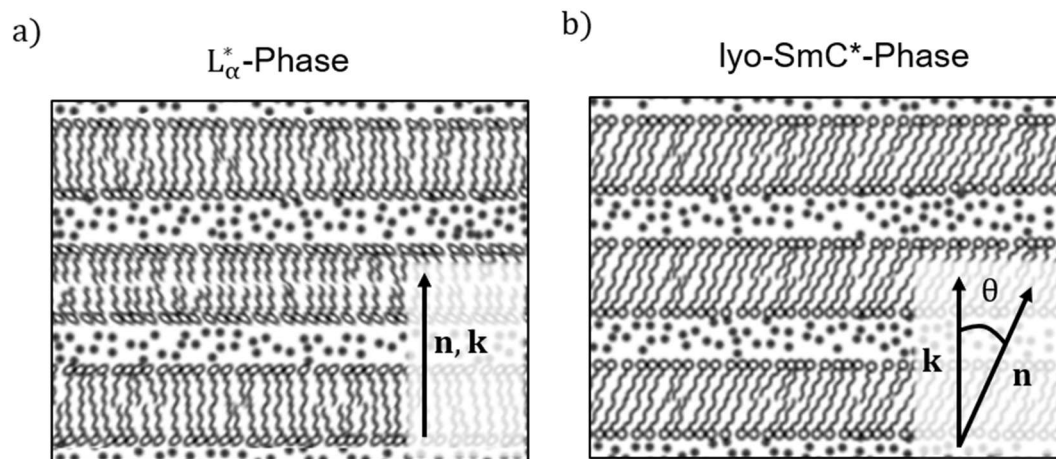


Abbildung 1.6: a) Schematische Darstellung einer chiral-lamellaren L_{α}^* -Phase aus Amphiphil-Doppelschichten, die durch ein Lösemittel voneinander separiert vorliegen. Direktor und Schichtnormale verlaufen dabei parallel. b) Das Modell der lyo-SmC*-Phase zeigt eine einheitliche Neigung der Amphiphile innerhalb einer Doppelschicht. Aus der synklinen Ausrichtung der Amphiphil-Doppelschichten folgt ein makroskopisch beobachtbarer Direktorneigungswinkel θ , um den der Direktor bezüglich der Schichtnormalen geneigt ist. Nach ^[23]

Mikrometern erstreckte. Die makroskopische Überstruktur setzt, wie im thermotropen Fall, eine Korrelation der Tiltrichtungen benachbarter Schichten voraus.

Im Gegensatz zu thermotropen Phasen muss die azimutale Korrelation der Neigungsrichtung durch Lösemittel-Schichten hindurch erfolgen. Mit zunehmender Dicke der Lösemittel-Schicht geht daher die Korrelation des Direktors hin zu hohen Lösemittelkonzentrationen verloren.^[23] Durch die oben beschriebenen Symmetriebedingungen resultiert für chirale und geneigte lyo-SmC*-Phasen ebenfalls eine spontane Polarisation orthogonal zu der von \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannten Ebene sowie die daraus ableitbaren Chiralitätseffekte. Auch im Fall der lyotropen Phasen ließ sich durch Oberflächenstabilisierung die helikale Präzession des Direktorfeldes unterdrücken, was zu ferroelektrischen Domänen führt. Das polare elektrooptische Schaltverhalten belegte zudem die ferroelektrische Natur der fluiden lyo-SmC*-Phase.^[22]

Aufgrund der weitreichenden Analogien, die sich auch auf die Phasensymmetrie und -struktur erstrecken, sollte der elektrokline Effekt auch in lyotropen Mesophasen nachweisbar sein. Zudem wird die Existenz eines elektroklinen Effektes in lyotropen Phasen auch durch die Beobachtung des piezoelektrischen Effektes in L_{α}^* -Phasen chiraler Phospholipid-Doppelschichten^[25,26] (lyotropes Äquivalent der SmA*-Phase) gestützt. Ein direkter Nachweis des elektroklinen Effektes konnte bisher jedoch nicht erbracht werden.

2 Zielsetzung

Es ergeben sich zwei Fragestellungen, die im Rahmen dieser Thesis bearbeitet werden. Ein erster Teil beschäftigt sich mit der Suche von weiteren Amphiphilen die in geeigneten Lösemitteln die neue lyo-SmC*-Phase bilden. Von Dr. Christopher P. J. Schubert (University of Waterloo, Kanada) wurden hierzu neue Verbindungen synthetisiert, die auf die Bildung der neuen lyo-SmC*-Phase hin untersucht werden sollen. Hierbei soll auch darauf eingegangen werden, welchen Einfluss die Variation einzelner Amphiphil-Segmente auf die Stabilität der lyo-SmC*-Phasen hat, bzw. welche Auswirkungen sich für die Eigenschaften neuer lyo-SmC*-Phasen ergeben. Eine ausführliche Charakterisierung neuer Vertreter soll es ermöglichen, die Eigenschaften neuer lyo-SmC*-Phasen mit denen des ersten lyo-SmC*-Amphiphils (**G10**) vergleichend zu diskutieren.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Frage, ob ein elektrokliner Effekt auch in lyotrop-lamellaren Phasen auftritt. Dieser stellt das noch fehlende Verbindungsstück zwischen den Chiralitätseffekten von thermotropen und lyotropen Mesophasen dar und könnte, in Analogie zu thermotropen Phasen, beim Übergang von der chiral-lamellaren α^* -Phase (L_α^*) in die neue lyo-SmC*-Phase beobachtbar sein. Hierzu soll ein elektrooptischer Aufbau erstellt werden, der dessen direkte Beobachtung ermöglicht. Da der elektrokline Effekt auf den Symmetrieeigenschaften einer Phase beruht, muss dieser auch in lyotropen Phasen den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgen. Um dessen Existenz zu belegen, sollen folgende Eigenschaften des elektroklinen Effektes in chiral-lamellaren Phasen nachgewiesen werden:

- die chirale Natur des elektrooptischen Effektes,
- die lineare Abhängigkeit des induzierten Direktorneigungswinkels vom elektrischen Feld,
- das typische Curie-Weiss-Verhalten, wobei der feldinduzierte Neigungswinkel bei Annäherung an kritische Temperatur divergiert.
- Zudem soll geklärt werden, wie sich der Einfluss der Lösemittelkonzentration auf den elektroklinen Effekt lyotroper Phasen auswirkt. Thermotrope Substanzen bieten einen solchen Freiheitsgrad in dieser Form nicht.

3 Experimentelle Grundlagen und Methoden

Beim Anfertigen dieser Arbeit kamen unterschiedliche Mess- und Präparationsmethoden zum Einsatz, die im folgenden Kapitel beschrieben werden. Beginnend mit einem kurzen Überblick über die verwendeten Materialien, wird anschließend auf die verwendeten Analysemethoden eingegangen.

3.1 Materialien und Probenpräparation

3.1.1 Materialien

Ausgehend vom lyo-SmC*-bildenden Amphiphil **G10**, wurden von Dr. Christopher P. J. Schubert aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert P. Lemieux (Waterloo, Kanada) neue Amphiphile synthetisiert. Abbildung 3.1 zeigt die unterschiedliche molekulare Struktur der Amphiphile sowie das in dieser Arbeit verwendete Synthesekürzel.

Die Bildung einer lyotropen lyo-SmC*-Phase setzt notwendigerweise die Verwendung eines Lösemittels voraus. Dabei hängt die Bildung lyotroper Phasen stark mit der Art des Lösemittels zusammen. Es wurden in dieser Arbeit daher unterschiedliche Lösemittel verwendet um die lyo-SmC*-Phase nachzuweisen. Das Vorgehen für die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Lösemittel gliederte sich wie folgt:

Zunächst wurde das jeweilige lyotrope System aus Amphiphil und Lösemittel mittels eines Kontaktpräparates (detaillierter in Abschnitt 3.1.2) auf die Gegenwart einer lyo-SmC*-Phase hin „gescreent“. Diese Vorgehen birgt den großen Vorteil, dass durch einen ausgedehnten Konzentrationsgradient stets ein breiter Konzentrationsbereich simultan untersucht werden kann. Anschließend folgte ein detaillierteres Untersuchen der Phase bei einer definierten Konzentration. Solche Proben kamen auch bei der Erstellung von Phasendiagrammen zum Einsatz. Die kommerziell erhältlichen Lösemittel wurden dabei ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

Tabelle 3.1: Lösemittel, die zur Herstellung binärer Amphiphil/Lösemittel-Mischungen verwendet wurden.

Substanz	Reinheit	T_{Sdp} [°C]	Hersteller
Wasser (ddH ₂ O)	2× destilliert	100 [13]	IPC, Universität Stuttgart
Formamid (HCONH ₂)	≥ 99,5%	220 [13]	Sigma-Aldrich
Ethylenglykol (EG)	≥ 99%	197 [13]	Sigma-Aldrich
Glycerin (Gly)	≥ 99%	290 [13]	Sigma-Aldrich
Monoethanolamin (MEA)	≥ 99,5%	171 [13]	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Dodekan (C ₁₂ H ₂₆)	≥ 99%	216 [13]	Sigma-Aldrich

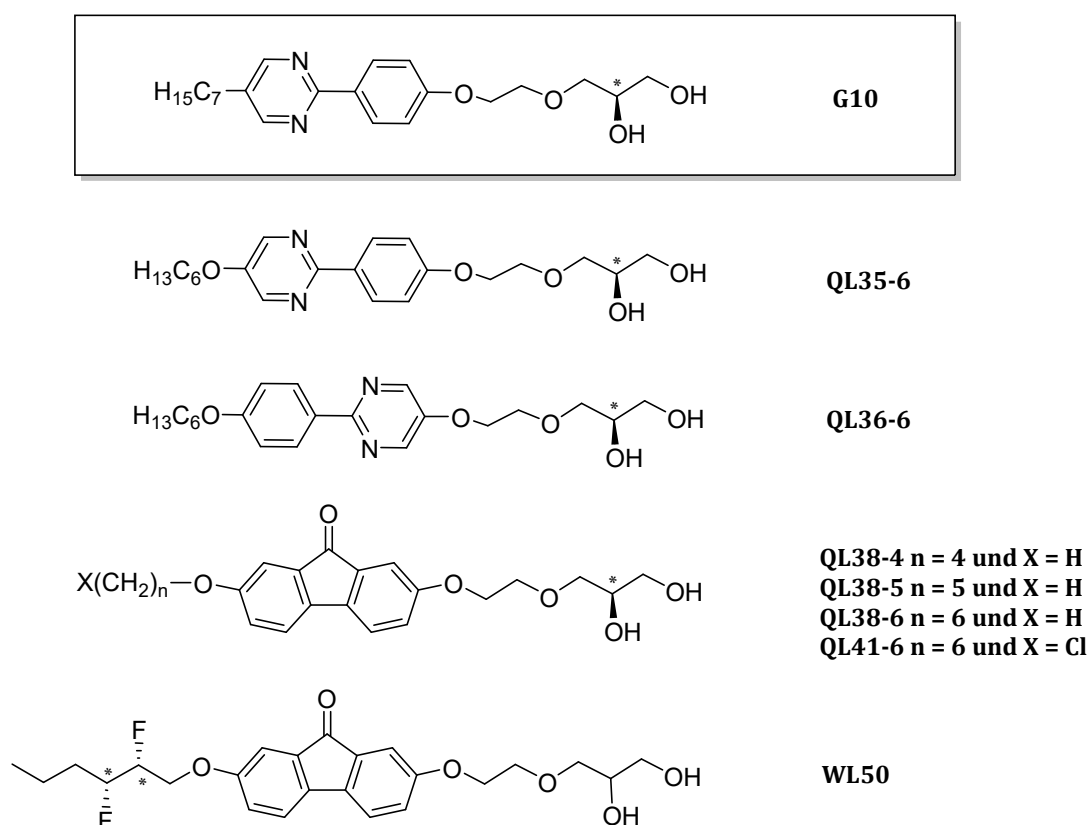
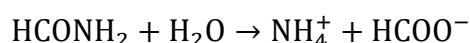


Abbildung 3.1: Molekülstruktur der untersuchten Amphiphile sowie deren Kürzel.

Aufreinigung des Lösemittels im Fall elektrooptischer Messungen

Nach anfänglichen Untersuchungen stellte sich heraus, dass kommerziell erhältlichliches Formamid ein hohes Maß an ionischen Verunreinigungen beinhaltet, was die elektrooptischen Messungen beträchtlich störte. Kommerziell erhältlichliches Formamid konnte für elektrooptische Messungen daher erst nach weiteren Aufreinigungsschritten verwendet werden. Zudem führten bereits geringe Mengen an Feuchtigkeit zur Hydrolyse von Formamid, wodurch wiederum weitere ionische Verunreinigungen entstanden:[27,28]



Durch ionischen Verunreinigungen werden elektrooptische Messungen empfindlich gestört, so dass die Qualität einer Messung stark von der Konzentration der Ionen abhängt. Um möglichst reines Formamid zu erhalten und damit eine bestmögliche Messung zu erzielen, mussten also nicht nur bestehende Ionen entfernt werden, sondern auch die Bildung neuer Ionen durch den Eintrag von Feuchtigkeit unterbunden werden. Die Verwendung eines Molekularsiebs (Carl Roth) mit einer Porengröße von 3 Å reduzierte zunächst den Wassergehalt des kommerziell erhältlichlichen Formamids. Hierzu wurde das Formamid 3 h in Gegenwart des Molekularsiebs bei 50 °C gerührt. Ein Trockenrohr mit CaCl₂ verhinderte den Eintrag weiterer Feuchtigkeit. Eine anschließende Vakuum-Destillation des wasserfreien Formamids bei ca. 10⁻³ mbar und 44 °C reduzierte den Ionengehalt beträchtlich. Durch die niedrigen Temperaturen während der Destillation konnten Zersetzungsreaktionen des Formamids vermieden werden. Nach der Aufreinigungsprozedur ergab sich, durch Titration mittels Karl-Fischer-Titrimeter *TitroLine alpha plus* (SI Analytics), ein restlicher Wassergehalt von lediglich 0,02 wt-%. Die spezifische Leitfähigkeit wurde mit einem Konduktometer *Cond 720* (InoLab) gemessen und erreichte Werte von 5 - 6 µS/cm. Durch ein erneutes Anwenden dieser Aufreinigungsprozedur ließ sich keine weitere Verbesserung dieser Werte erzielen. Die Aufbewahrung des aufgereinigten Formamids erfolgte anschließend unter N₂-Atmosphäre in einem Gefrierschrank bei -20 °C. Um den Eintrag von Ionen und Feuchtigkeit durch die leicht hygroskopischen Amphiphile möglichst gering zu halten, wurden diese in einer 7:1-Mischung aus *n*-Heptan und absolutem Essigsäureethylester dreimal umkristallisiert. Verbliebenes Wasser wurde mittels einer Hochvakuumapparatur *TCP121* von Pfeiffer Balzers bei einem Druck von ca.

10^{-5} mbar über einen Zeitraum von mindestens 48 Stunden entfernt. Die Aufbewahrung der aufgereinigten Amphiphile erfolgte bei Raumtemperatur ebenfalls unter N_2 -Atmosphäre.

3.1.2 Probenpräparation

Die lyotropen Probenmischungen bestehen aus zwei Komponenten, dem Amphiphile und dem entsprechenden Lösemittel. Zur Herstellung der binären Mischung wurden ca. 10 mg des Amphiphils in einem zylindrischen Glasbehälter $40 \times 8,2$ mm (LLG Labware) vorgelegt. Für das Abwiegen der Substanzen stand die Analysewaage *Excellence Plus* (Mettler, Toledo) mit einer Genauigkeit von 0,01 mg zur Verfügung. Durch Zugabe der entsprechenden Menge an Lösemittel konnte der gewünschte Lösemittelgehalt mittels einer Eppendorf-Pipette (0,5 - 10 μ l) eingewogen werden. Nach dem Verschließen des Probengefäßes erfolgte das Durchmischen der Probe durch mehrmaliges kurzzeitiges Erhitzen mit einem Heißluftgebläse *GHG 600 CE* (Bosch). Durch Rotieren der erhitzten Probe wurden die Komponenten durchmischt. Das Sammeln der geringen Probenmengen am Boden des Probengefäßes wurde durch den Einsatz der Zentrifuge *MiniSpin* (Eppendorf) bei 6000 rpm erleichtert. Bei einem anschließenden Temperieren der Probe in einem Thermoschüttler *PST-60HL* (BioSan) für mindestens 2 h, oder über Nacht, sollten restliche Konzentrationsunterschiede in der Probenmischung beseitigt werden. Für das anschließende Untersuchen der so erstellten Probenmischung unter dem Polarisationsmikroskop kamen drei unterschiedliche Probenpräparationsmethoden zum Einsatz: die Probenpräparation zwischen Glasplatten, die Präparation von Kontaktpräparaten sowie das Befüllen kommerziell erhältlicher Flüssigkristallzellen.

Probenpräparation zwischen Glasplatten

Bei der Probenpräparation zwischen Glasplatten wurde eine Spatelspitze der homogenisierten und temperierten Probe auf eine unbehandelte Glasplatte gestrichen und anschließend mit einer weiteren Glasplatte abgedeckt. Um eine möglichst dünne Probe zu generieren, wurden die Glasplatten mit Probenmischung in eine Haltevorrichtung gespannt (siehe Abbildung 3.2) und kurzzeitig in die isotrope Phase erhitzt. Für einen

gleichbleibenden Lösemittelgehalt wurden die Proben anschließend durch UV-Kleber *Optical Adhesive 61* (Norland, USA) verschlossen. Das Aushärten unter einer UV-Lampe erfolgte über einen Zeitraum von ca. 45 min.

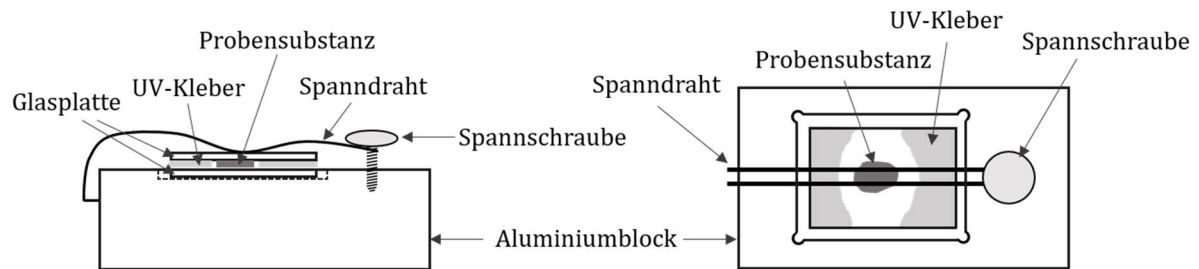


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Spannvorrichtung für das Abdichten der Probenzelle mit UV-Kleber. Nach [4]

Probenpräparation von Kontaktpräparaten

Das Erstellen von Kontaktpräparaten erfolgte auf ähnliche Weise wie die Probenpräparation zwischen Glasplatten. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Prozedur wurde für die Präparation von Kontaktpräparaten zunächst das reine Amphiphil vorgelegt und mit einer weiteren Glasplatte abgedeckt. Auch hier führte ein kurzzeitiges Erhitzen in der Spannvorrichtung zu einem möglichst dünnen Probenfilm zwischen den Glasplatten. Wie in Abbildung 3.2 skizziert, wurde die Probe nur teilweise durch den UV-Kleber verschlossen, so konnte nachträglich Lösemittel hinzugegeben werden. Nach Zugabe einer geringen Menge an Lösemittel erfolgte ein vollständiges Verschließen mit UV-Kleber, um ein Verdampfen des Lösemittels zu unterbinden. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, kam es durch das anschließende Erhitzen zu einem diffusiven Vermischen von Amphiphil und Lösemittel an der Grenzfläche, wodurch ein ausgedehnter Lösemittelgradient entstehen konnte. Er ermöglichte es bei einer gegebenen Temperatur, simultan einen breiten Konzentrationsbereich untersuchen zu können, was das Aufspüren von lyo-SmC*-Phasen im Polarisationsmikroskop vereinfachte.

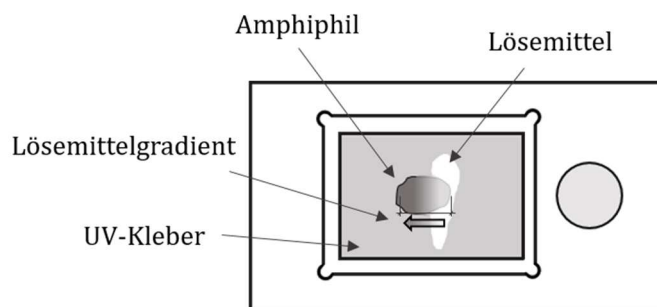


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Kontaktpräparats, bei dem das Vermischen von Lösemittel und Amphiphil an der Grenzfläche zu einem ausgeprägten Konzentrationsgradienten führt.

Probenpräparation in Flüssigkristallzellen

Bei der Durchführung der elektrooptischen Messungen sowie bei der optischen Bestimmung des Direktorneigungswinkels kamen besonders dünne Zellen ($1,6 \mu\text{m}$) mit Oberflächenbeschichtung (Nylon) zum Einsatz, welche in chiraler SmC^* -/ lyo-SmC^* -Phase einen oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Zustand herstellten.^[18] Für diese Anwendungen wurden kommerziell erhältliche Flüssigkristallzellen (*AWAT Spółka z o.o.*, Polen) mit definiertem Abstand verwendet, welche lediglich befüllt werden mussten. Für elektrooptische Anwendungen besaßen die Zellen (siehe Abbildung 3.4 b) ITO-Elektroden sowie eine SiO_2 -Isolierschicht. Vor dem Befüllen der Zellen erfolgte ein Abdichten des Zellenrands mit UV-Kleber, um das Anlegen eines Unterdruckes zu ermöglichen. Durch Erhitzen in die isotrope Phase floss die Probe unter dem Einfluss von Kapillarkräften und reduziertem Druck zwischen die dünnen beschichteten Messzellen. Abbildung 3.4 a) zeigt die hierzu verwendete Spritze, welche über einen Schrumpfschlauch abgedichtet wurde. Durch den reduzierten Druck, der beim Befüllen der Zelle herrschte, konnte das Befüllen der Probe rasch erfolgen. Die Probe war der erhöhten Temperatur während des Befüllens (ca. $100 - 130^\circ\text{C}$) somit deutlich kürzer ausgesetzt, was den entstehenden Konzentrationsgradienten durch Verdampfen des Lösemittels verringerte. Nach dem Befüllen der Zelle sorgte ein vollständiges Verschließen durch UV-Kleber für einen gleichbleibenden Lösemittelgehalt.

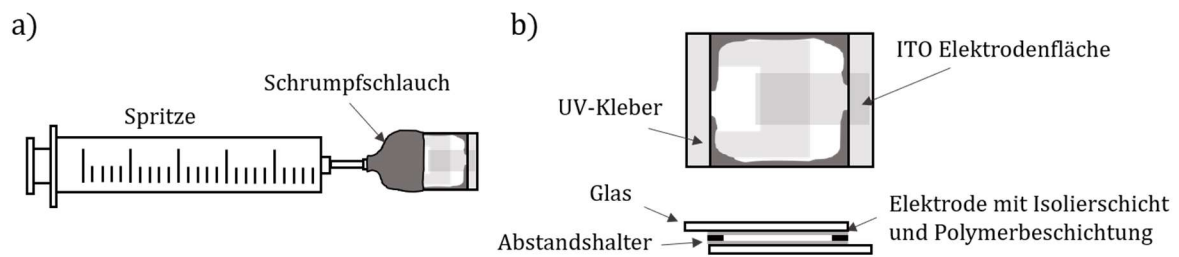


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung der Befüllung von Flüssigkristallzellen mit Unterdruck. b) Flüssigkristallzelle, die zur Abdichtung mit UV-Kleber verschlossen wurde. Nach [5]

Probenpräparation für Röntgenmessungen

Röntgenmessungen erfolgten in „Mark“-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 0,7 mm und einer Wandstärke von 0,01 mm. Um diese mit Probensubstanz zu befüllen, wurde eine homogenisierte Probemischung durch Zentrifugation mit einer Eppendorf *miniSpin*-Zentrifuge am Boden einer Mark-Kapillare gesammelt. Bei viskosen Proben (geringer Lösemittelgehalt) erhöhte ein kurzzeitiges Erwärmen die Fließfähigkeit der Probe. Das anschließende Abschmelzen der gefüllten Mark-Kapillare führte zum vollständigen Verschließen der Probe und verhinderte das Verdampfen flüchtiger Komponenten. Ein anschließendes Aufheizen ohne Austreten von Probenbestandteilen stellte sicher, dass die Probe luftdicht verschlossen war.

3.2 Polarisationsmikroskopie

3.2.1 Grundlagen

Die wohl wichtigste Methode zur Charakterisierung von Flüssigkristallen ist die Polarisationsmikroskopie. Sie dient nicht nur zur Unterscheidung verschiedener Flüssigkristallphasen, sondern ermöglicht außerdem eine einfache Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen.

Die charakteristische Besonderheit der Polarisationsmikroskopie liegt in der Verwendung zweier gekreuzter Linearpolarisatoren. In anisotropen Medien variiert der Brechungsindex (n) in unterschiedlichen Raumrichtungen, wodurch sich auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts entlang der optischen Achse (n_{\parallel}) und orthogonal (n_{\perp}) unterscheidet. Polarisationsoptische Eigenschaften einer anisotropen Flüssigkristallphase lassen sich dabei analog zur Kristalloptik behandeln.

Um die Transmission einer doppelbrechenden Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren zu beschreiben, nehmen wir vereinfacht an, dass es sich um ein uniaxiales Medium handelt (eine optische Achse), welche bei einer betrachteten Wellenlänge (λ) nicht absorbiert. An einem ersten Polarisator wird das monochromatische Licht linear polarisiert und trifft anschließend auf die doppelbrechende Probe. Allgemein kann das E-Feld beim Eintritt in die Probe durch $E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}$ beschrieben werden. Beim Durchlaufen eines doppelbrechenden Mediums in ideal planarer Geometrie (optische Achse orthogonal zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes) wird die elektromagnetische Strahlung in zwei Teilstrahlen aufgespalten, welche als ordentlicher (O) und außerordentlicher Strahl (AO) bezeichnet werden (siehe Abbildung 3.5 a). Die Achsen 1 und 2 beschreiben die orthogonale Schwingungsrichtung dieser zwei Teilstrahlen. Abhängig von Winkel φ , den optische Achse und die Durchlassrichtungen der Polarisatoren (P und A) einnehmen, kann durch vektorielle Zerlegung des elektrischen Feldvektors die Projektion in Richtung von 1 und 2 bestimmt werden. Im Fall des uniaxialen Mediums vereinfacht sich die Problemstellung auf die beiden Komponenten:^[29]

$$E_1 = E_0 \cos(\varphi) \cdot e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad E_2 = E_0 \sin(\varphi) \cdot e^{i\omega t} \quad (3-1)$$

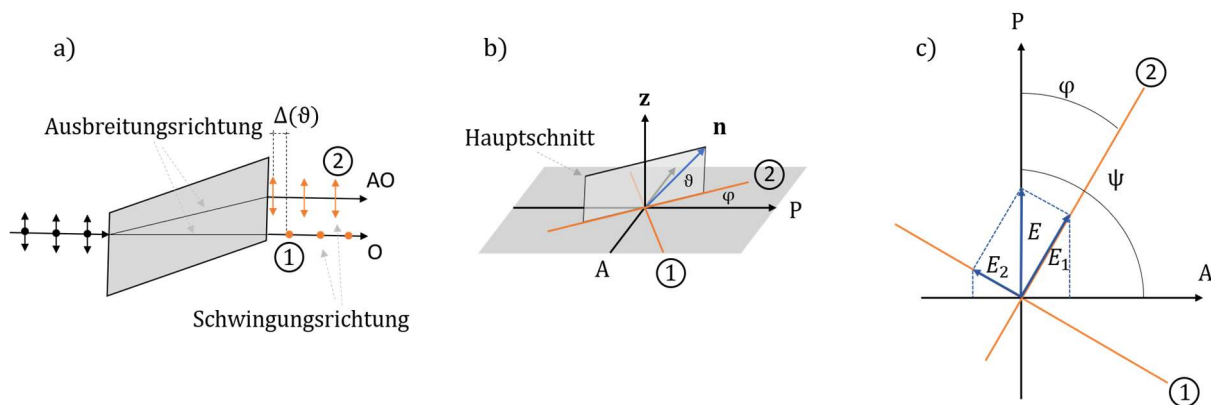


Abbildung 3.5: a) Strahlengang einer elektromagnetischen Welle, die beim Durchlaufen eines doppelbrechenden Mediums in ordentlichen (O) und außerordentlichen (AO) Strahl aufgeteilt wird. b) Aufspaltung eines linear polarisierten Lichtstrahls mit Schwingungsrichtung in P der in die zwei Teilstrahlen 1 und 2 aufgespalten wird. Der Direktor \mathbf{n} beschreibt die optische Achse welche mit Inklinationswinkel ϑ und Projektionswinkel φ beliebig zur Polarisationsrichtung ausgerichtet werden kann. c) Strahlzerlegung eines doppelbrechenden Mediums zwischen zwei Polarisatoren (P und A) mit Winkel $\psi = 90^\circ$. Zur Herleitung wird die E-Feld-Komponente der eingestrahlteten Lichtes entlang der Schwingungsrichtungen 1 und 2 bestimmt. Abhängig vom Projektionswinkel φ variiert nach dem durchlaufen der Probe der Anteil, welcher den Analysator A passieren kann.

Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes entlang der Schwingungsrichtungen 1 und 2 resultiert beim Durchlaufen eines doppelbrechenden Mediums eine Phasendifferenz zweier Wellen entlang 1 und 2:

$$E_1 = E_0 \cos(\varphi) \cdot e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad E_2 = E_0 \sin(\varphi) \cdot e^{i(\omega t - \Delta(\vartheta))} \quad (3-2)$$

Die Phasendifferenz Δ richtet sich dabei nach der Dicke der Probe d_s , der Wellenlänge des Lichtes (λ) und Doppelbrechung (Δn) der Phase:

$$\Delta(\vartheta) = \frac{2\pi d_s}{\lambda} \Delta n(\vartheta) \quad (3-3)$$

Von diesen beiden phasenverschobenen Wellenzügen mit Phasenwinkel $\Delta(\vartheta)$ wird beim Auftreffen auf den Analysator nur der Anteil transmittiert, dessen E-Feld-Vektor in Durchlassrichtung des Analysators schwingt. Für den $\psi = \pi/2$ folgt Gleichung 3-4 welche, die Intensität des transmittierten Lichtes zwischen gekreuzten Polarisatoren beschreibt:

$$I(\varphi, \vartheta) = \sin^2(2\varphi) \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta(\vartheta)}{2}\right) \quad (3-4)$$

Stehen die beiden orthogonalen Schwingungsrichtungen von ordentlichem und außerordentlichem Strahl, nach dem Durchlaufen der doppelbrechenden Probe, parallel oder senkrecht zur Durchlassrichtung des Analysators, so wird die vom Polarisator vorgegebene und durch das doppelbrechende Material allein durchgelassene E-Feld-Komponente vom Analysator absorbiert. Die Probe erscheint dunkel, falls:

- die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes und die optische Probenachse identisch sind,
- die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes orthogonal zur optischen Probenachse steht,
- oder falls die optische Probenachse entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtes ($\vartheta = 0$) zeigt. Es gilt $\Delta(\vartheta = 0) = 0$.

Für das Erscheinungsbild anisotroper Flüssigkristallphasen im Polarisationsmikroskop (POM) ist deren Direktorausrichtung von essenzieller Bedeutung. Bei der Betrachtung smektischer oder lamellarer Phasen muss generell zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden: (i) die homeotrope Ausrichtung, bei der die optische Achse in Richtung des Strahlenganges zeigt, und (ii) die planare Ausrichtung, bei der sie orthogonal zum Strahlengang des Lichtes steht. Abbildung 3.6 illustriert diese Geometrien nochmals schematisch. Für die polarisationsmikroskopische Aufnahme in Abbildung 3.7 wurden die Randbedingungen der SmA*-Phase so gewählt, dass Bereiche mit beiden Ausrichtungen im selben POM-Bild gleichzeitig vorliegen. Die polarisationsmikroskopische Aufnahme zeigt stark doppelbrechende Bereiche, die je nach Ausrichtung der planaren Phase in φ heller bzw. dunkler erscheinen.

Durch die anisotrope Schichtstruktur smektischer Phasen werden unterschiedliche Beiträge zur elastischen Energie^[30,31] durch Torsion, Querbiegung (engl. *splay*) oder Längsbiegung (engl. *bent*) beobachtet. Um nach de Gennes^[32] die Freie Enthalpiedichte einer SmA*-Phase zu minimieren, bilden sich fächerartige Defektstrukturen^[33], welche sich im Polarisationsmikroskop als sog. Fächertextur beobachten lassen.^[34] Abbildung 3.7 zeigte das charakteristische Erscheinungsbild einer solche Textur in planarer

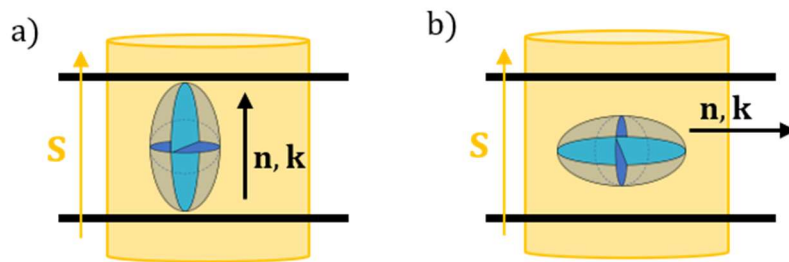


Abbildung 3.6: a) Indexellipsoid einer smektischen A*-Phase unter homeotropen Randbedingungen. Die optische Achse liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes (S), $\Delta n = 0$. b) Indexellipsoid einer smektischen A*-Phase in planarer Ausrichtung. Die optische Achse liegt hier orthogonal zum Strahlengang des Lichtes.

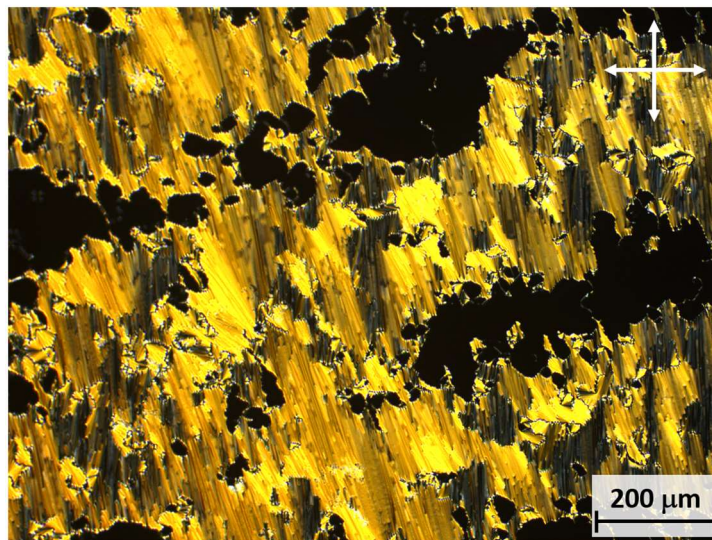


Abbildung 3.7: Typisches Erscheinungsbild der planaren Fächertextur einer SmA*-Phase zwischen unbehandelten Glasplatten. Zwischen gekreuzten Polarisatoren (Ausrichtung im Bild oben rechts dargestellt) zeigen sich deutlich voneinander abgegrenzte Fächer, welche sich in deren Ausrichtung bezüglich der Polarisatoren unterscheiden und daher heller bzw. dunkler erscheinen. Die vollständig dunklen Bereiche entstehen durch die homeotrope Ausrichtung der SmA*-Phase, bei der die optische Achse der Phase parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls liegt. In diesem Fall wird keine Doppelbrechung beobachtet.

Orientierung. Darüber hinaus sind tiefschwarze Bereiche zu beobachten, die, auf eine homeotrope Ausrichtung des Direktors schließen lassen ($\vartheta = 0$).

Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie anhand der POM-Textur zwischen SmA*- und SmC*-Phase unterschieden werden kann. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich dabei exemplarisch auf den Fall thermotrop-smektischer Phasen, sie lassen sich in gleicher Weise aber auch auf lyotrop-lamellare Phasen übertragen.

Unterscheidungsmerkmale zwischen SmA*- und SmC*-Phase

Durch planare Randbedingungen, wie sie bspw. durch Oberflächenbehandlung mit Polyimid oder Nylon erzeugt werden, richten sich die länglichen Mesogene planar zur beschichteten Oberfläche aus. Geriebene Oberflächen (sog. *rubbing*) führen zu einer einheitlichen Ausrichtung der Phasen in φ . Kommt es beim Übergang von der SmA*- in die SmC*-Phase zum Neigen des Direktors, so ändert sich das Erscheinungsbild der planar orientierten Fächertextur signifikant. Wie bereits in Abschnitt 1.2 erläutert, unterscheiden sich im oberflächenstabilisierten Zustand die Neigungsrichtungen ($\pm\theta$) der ferroelektrischen Domänen um einen Winkel von 2θ . Die optische Achse der Domänen ist deren Direktor, wodurch also deren Ausrichtung bezüglich Polarisator oder Analysator in den unterschiedlichen Domänen variieren. Dieses Verhalten spiegelt sich in der Transmission im Polarisationsmikroskop wieder. Domänen, deren optische Achse parallel zur Durchlassrichtung der Polarisatoren zeigt, erscheinen dunkel. Davon abweichende Winkel führen nach Gl. 3-4 zur Transmission des Lichtes und erscheinen hell. Abbildung 3.8 vergleicht einen vergrößerten Ausschnitt einer Fächertextur von SmA*- und SmC*-Phase. Deutlich unterscheidet sich dabei das Erscheinungsbild beider Phasen. Während die Textur in der SmA*-Phase innerhalb eines Fächers weitgehend homogen erscheint, entsteht die Domämentextur der geneigten SmC*-Phase aufgrund der unterschiedlichen Direktorneigungsrichtungen. Die weißen Striche links im Bild repräsentieren das Direktorfeld der jeweiligen Phase und wurden mittels einer Polaviz Anlage^[35-37] (APSYS Inc., Ohio USA) ermittelt. Unter homeotropen Randbedingungen, wie sie bei polaren Molekülen bspw. durch unbehandelte Glasplatten erzielt werden, stehen die Mesogene im Mittel senkrecht zur Oberfläche und damit – bei senkrechtem Lichteinfall parallel zu

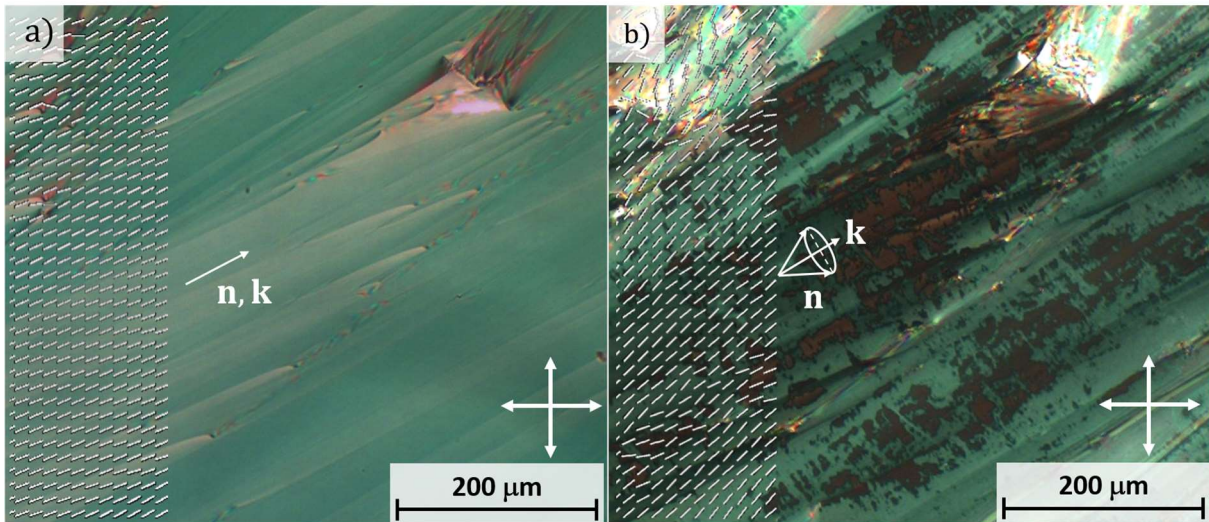


Abbildung 3.8: a) Ausschnitt der Fächertextur einer planar orientierten SmA*-Phase. b) Gebrochene Fächertextur einer planar orientierten SmC*-Phase, in der das Ausbilden eines helikalen Direktorfeldes durch die planaren Randbedingungen der Oberfläche unterbunden wird. Domänen, deren Direktor in Richtung der Polarisatoren ausgerichtet ist, erscheinen dabei dunkler. Die weißen Striche links im Bild repräsentieren das Direktorfeld der jeweiligen Phase, und wurden mittels Polaviz analysiert.

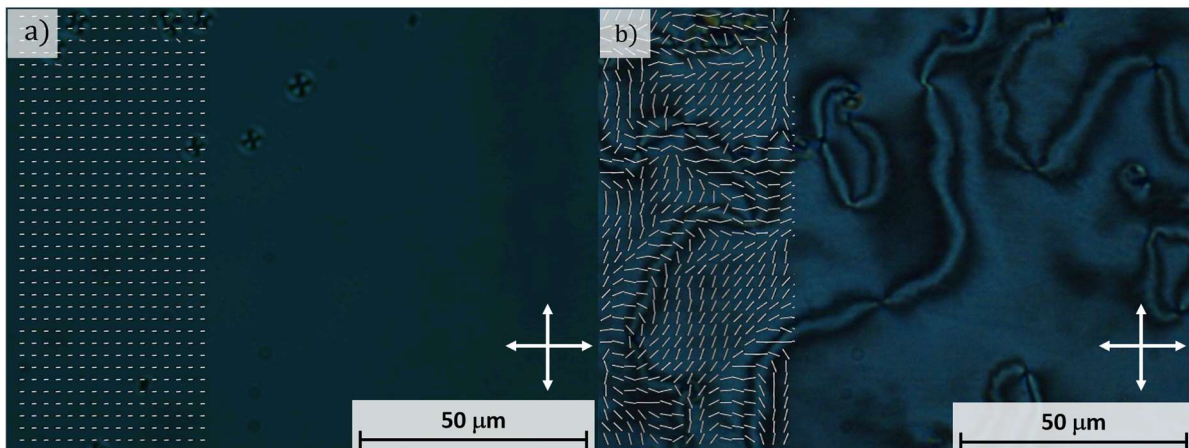


Abbildung 3.9: a) SmA*-Phase, deren Direktor unter homeotropen Randbedingungen entlang des Lichtstrahls ausgerichtet ist. b) Schlieren-Textur einer SmC*-Phasen, welche aufgrund topologischer Defekte beim Neigen des Direktors bezüglich der Schichtnormalen entstehen. Die weißen Striche veranschaulichen die Projektion des Direktors orthogonal zum Strahlengang, welche zur Entstehung der Schlieren-Textur einer geneigten SmC*-Phase führt.

Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Wie Abbildung 3.9 a) zeigt, erscheint die Probe weitgehend dunkel. Solange die Mesogene der SmA*-Phase nicht geneigt sind, können sie unter dieser Bedingung nicht zur Doppelbrechung beitragen. Die homeotrope SmA*-Phase lässt sich nur anhand vereinzelter Defekte, an Grenzflächen oder Verunreinigungen von einer isotropen Flüssigkeit unterscheiden. Neigen sich die Mesogene beim Übergang in die SmC*-Phase, so resultiert zwangsläufig eine Projektion des Direktorfeldes, orthogonal zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Eine schwache Doppelbrechung ist die Folge. Dabei entstehen topologische Defekte ($S = \pm 1$ Punktdefekte^[38,39]), die zwischen gekreuzten Polarisatoren als Zentren vierzähliger^{iv} Schlieren zu identifizieren sind. Die Ausrichtung der Mesogene in Abbildung 3.9 b) illustriert das Entstehen dieser Schlieren-Textur anhand der Projektion des Direktorfeldes orthogonal zum Strahlengang. Unter homeotropen Randbedingungen kann anhand der Schlieren-Textur daher eindeutig auf die Gegenwart einer geneigten Phase geschlossen werden.

3.2.2 Experimentelles

Für die Charakterisierung von Mesophasen und die Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen wurde ein Polarisationsmikroskop *BH2* (Olympus) mit Heiztisch *LTS 350* und Temperatursteuerung *TMS94* (Linkam) herangezogen. Die Temperaturkalibrierung des Heiztisches erfolgte anhand einer linearen Interpolation der Schmelztemperaturen einiger Kalibriersubstanzen im verwendeten Temperaturbereich. Eine präzise Temperaturkontrolle unter Raumtemperatur wurde durch elektrisches Heizen gegen Flüssigstickstoff-Kühlung erreicht.

Im Fall der elektrooptischen Messungen erfolgte die Detektion des transmittierten polychromatischen Lichtes im selben Polarisationsmikroskop mit einer Photodiode von *FLC electronics*. Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes mittels des Funktionsgenerators 33500B (Keysight, USA) wurde die feldinduzierte Änderung der Transmission von einem Oszilloskop 2004 A (Keysight, USA) zeitabhängig aufgezeichnet. Die Präparation der Proben erfolgte analog zu Abschnitt 3.1.2, wobei nur sorgfältig aufgereinigte Komponenten (Amphiphil und Formamid) verwendet wurden und auf eine rasche Verwendung

^{iv} In nematischen Phasen können neben topologischen ± 1 -Defekten auch $\pm 1/2$ -Defekte auftreten. $\pm 1/2$ -Defekte weisen lediglich 2-zählige Schlieren auf, wodurch sie leicht zu unterscheiden sind.^[40,41]

der Probenzellen geachtet wurde. Die Probenmischungen wurden hierzu jeweils frisch hergestellt, kurz gemischt (ca. 1/2 h), direkt verklebt (UV-Kleber *Optical Adhesive 61*, Norland, USA) und elektrooptisch vermessen. Durch dieses Vorgehen wurde die Bildung von Ionen durch die Hydrolyse von Formamid weitgehend vermieden.

3.3 Röntgendiffraktometrie

3.3.1 Grundlagen

Die Röntgendiffraktometrie stellt eine sehr wichtige Methode bei der Strukturaufklärung von Mesophasen dar, da mit ihrer Hilfe direkte Rückschlüsse auf die Ordnung der Mesogene gezogen werden können.^[42] Um besonders kleine Strukturen auflösen zu können, bedarf es elektromagnetischer Strahlung mit besonders kurzer Wellenlänge: die Röntgenstrahlung. Wird ein Röntgenstrahl an den Elektronen der Mesogene gestreut oder gebeugt, so schließt der Wellenvektor des gestreuten Strahls \mathbf{k}_s den Winkel $2\theta_{\text{diff}}$ mit dem eingestrahlten Röntgenlicht \mathbf{k}_0 ein (siehe Abbildung 3.10). Für den Streuvektor \mathbf{q} gilt:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0 \quad (3-5)$$

Wobei der Betrag des Streuvektors, abhängig von Wellenlänge λ ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) und Streuwinkel θ_{diff} , folgendermaßen berechnet wird:

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_{\text{diff}}) \quad (3-6)$$

Die Streuintensität $I(\mathbf{q})$,

$$I(\mathbf{q}) \sim F(\mathbf{q})^2 S(\mathbf{q}), \quad (3-7)$$

richtet sich allgemein nach der Elektronendichteverteilung der Moleküle, welche durch den Molekülformfaktor $F(\mathbf{q})$ beschrieben wird.^[43] Kommt es aufgrund der relativen Anordnung von Mesogenen zu einer winkelabhängigen Interferenz, wird dieses Verhalten durch den Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ beschrieben. Mathematisch lässt sich der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ durch Fouriertransformation der radialen Verteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ berechnen.^[44]

$$S(\mathbf{q}) = \int_V g(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3-8)$$

Abbildung 3.11 illustriert dieses Verhalten anhand der radialen Verteilungsfunktion eines 1D-Gitters, bei denen die Fouriertransformation zu scharfen Bragg-Reflexen führt. Im Falle eines einfachen Fluids resultiert ein diffuses Streumaximum. In

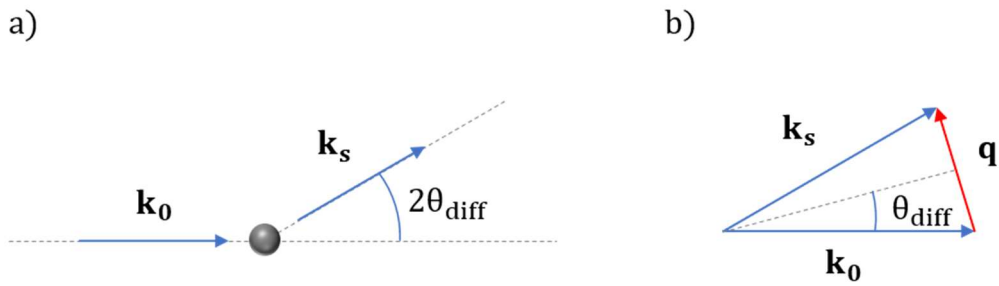


Abbildung 3.10: Streuprozess eines Röntgenstrahls mit Wellenvektor \mathbf{k}_0 , der an einem Partikel um den Winkel $2\theta_{\text{diff}}$ gestreut wird. Aus der Differenz der Wellenvektoren von einfallendem Röntgenstrahl und gestreutem Röntgenstrahl \mathbf{k}_s ergibt sich der Streuvektor \mathbf{q} .

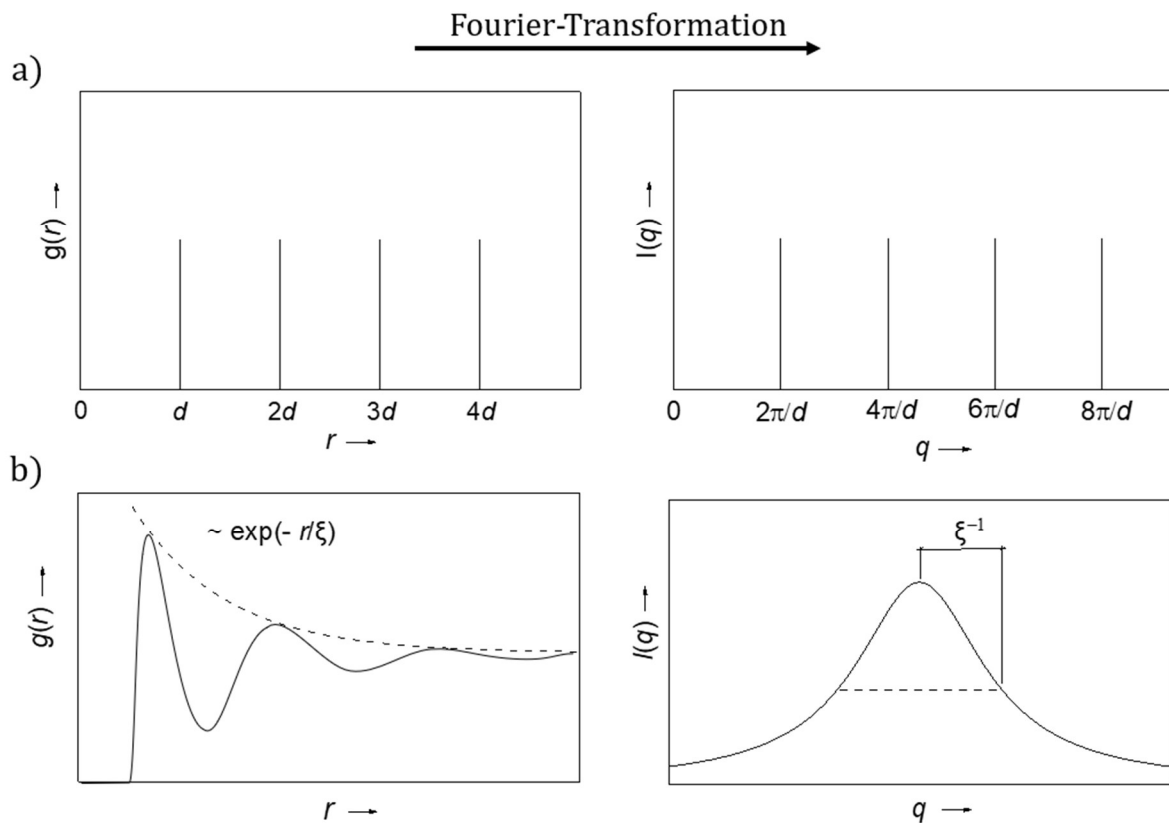


Abbildung 3.11: a) Radiale Verteilung $g(r)$ eines periodischen 1D-Gitters sowie die zugehörige Intensitätsverteilung $I(q)$ in Abhängigkeit des Streuvektors q . b) Radiale Verteilung für den Fall eines einfachen Fluids. Im Gegensatz zu den scharfen Beugungsreflexen des 1D-Gitters zeigt die Intensitätsverteilung des Fluids eine breite Lorentzverteilung, abhängig von der Korrelationslänge ξ .

2D-Röntgendiffraktogramme fluider smektischer bzw. lamellarer Phasen lassen sich beide Charakteristika simultan betrachten. Abbildung 3.12 vergleicht das 2D-Röntgendiffraktogramm zweier unterschiedlicher fluider smektischer Mesophasen: links die thermotrope SmA*-Phase, rechts die geneigte SmC*-Phase. Die diffuse Streuung der nahgeordneten Mesogene, welche in beiden Phasen im Weitwinkelbereich beobachtet wird, ist also ein Resultat des fluiden Charakters der Mesogen innerhalb der Schichten von SmA*- und SmC*-Phasen.^[45] Die Abstandsverteilung der Mesogene führt dabei zu einer Lorenzverteilung der Streuintensität entlang von \mathbf{q} .^[46,47] Die periodische Stapelung smektischer Schichten hingegen führt zur langreichweitigen^v Positionsordnung der Mesogenschwerpunkte entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} . Sie wird an den scharfen Beugungsreflexen im Kleinwinkelbereich ersichtlich. Als direkte Folge der Schichtperiodizität zeigt sich im 2D-Röntgendiffraktogramm eine deutlich höhere Streuintensität mit schärferen Maxima im

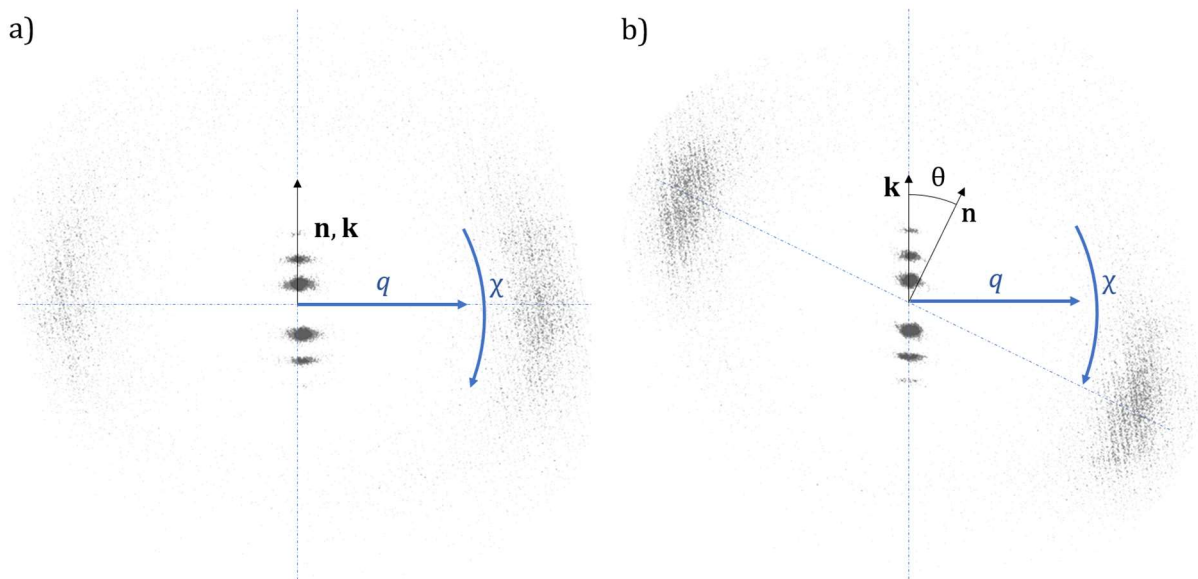


Abbildung 3.12: Beispielhafte Darstellung der 2D-Röntgendiffraktogramme einer Monodomäne mit homogener Ausrichtung des Direktors \mathbf{n} und Schichtnormalen \mathbf{k} in: a) thermotroper SmA*-Phase; b) thermotroper SmC*-Phase.

^v Das Präfix „quasi“ ist der Tatsache geschuldet, dass nach R. E. Peierls eine streng periodische Fernordnung nur in 3D-Kristallen auftreten kann.^[32,48,49]

Kleinwinkelbereich. Aufgrund einer unharmonischen Verteilung der Elektronendichte entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} werden meist mehrere Beugungsordnungen der Schichten beobachtet.

Im winkeltreuen 2D-Röntgendiffraktogramm der SmA*-Phase schließen diffuse Streuung (Weitwinkelbereich) und Schichtreflexe (Kleinwinkelbereich) einen Winkel von 90° ein (siehe Abbildung 3.12 a). Beim Übergang in die SmC*-Phase neigt sich der Direktor bezüglich der Schichtnormalen. Wie Abbildung 3.12 b) zeigt, kann der Neigungswinkel zwischen \mathbf{n} und \mathbf{k} ebenfalls anhand des 2D-Röntgendiffraktogramms abgeleitet werden. Ein weiteres Indiz, das häufig in geneigten Phasen auftritt, ist eine Schrumpfung der smektischen Schichtdicke. Abhängig vom Inklinationswinkel zwischen Direktor und Schichtnormalen reduziert das Neigen länglicher Mesogene die smektische Schichtdicke der SmC* Phase um,

$$d_{\text{SmC}^*} = d_{\text{SmA}^*} \cos \theta , \quad (3-9)$$

gegenüber der Schichtdicke der SmA*-Phase.^[6]

3.3.2 Experimentelles

2D-Röntgenstreuung (WAXS)

Für das Aufnehmen von 2D-Diffraktogrammen kam das *NanoStar*-System von Bruker AXS zum Einsatz,^[50] welches über einen zweidimensionalen Bruker AXS *Hi Star* Flächen-Detektor verfügte. An einer Kupfer-Elektrode erzeugte der Röntgenerators *Kristalloflex 770* (Siemens) polychromatische Röntgenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV (35 mA). Durch zwei gekreuzte Göbel-Spiegel wurde monochromatische Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,15418 nm separiert und anschließend über eine Lochblende (Durchmesser 100 μm) fokussiert. Der besonders dünne, punktförmige Röntgenstrahl ermöglicht das gezielte Untersuchen einzelner Probenstellen mit einheitlicher Schicht- und Direktorausrichtung – sog. „Monodomänen“. Über einen beweglichen Probenstisch konnte die Probe relativ zum Röntgenstrahl positioniert werden. Zur Orientierung der Monodomänen wurde ein ca. 0,7 T starkes Magnetfeld verwendet, welches die

Probe aufgrund der magnetischen Anisotropie der Mesogene ausgerichtet.^[7] Die Temperierung der Proben erfolgte über eine Temperatursteuerung *Eurotherm 2216e* mit Kühlung (*Unichiller* von Huber). Das Temperier-System war in der Lage, einen Temperaturbereich von 10 – 180 °C abzudecken. Die anschließende Auswertung erfolgte mit der Software *SAXSoffline* (Bruker AXS). Zur Kalibrierung des variablen Probenabstandes (ca. 6–10 cm) dienten die Röntgenreflexe einer Silberbehenat-Probe.

1D-Röntgenstreuung (SAXS)

Bei der Untersuchung der smektischen Schichtdicke kam das Kleinwinkelstreusystem *SAXSess*^[51] von Anton Paar zum Einsatz. Eine Kupferelektrode sowie eine angelegte Beschleunigungsspannung von 40 kV (50 mA) des Röntgenerators *ISO-DEBYEFLEX 3003* (GE Inspection Technologies GmbH) diente zur Erzeugung der Cu-K_α-Strahlung. Durch einen Göbel-Spiegel wurde die monochromatische Cu-K_α-Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0,15418$ nm) separiert. Die hier verwendete Schlitzfokussierung über einen Kollimationsblock führte zu einem breiten Röntgenstrahl mit vergleichsweise kurzen Messzeiten (CCD-Detektor SCX-TE-4300K/2, Princeton Instruments bzw. CMOS-Detektor Mythen2, DECTRIS Ltd.). Durch einen Probe-Detektor-Abstand von 30,9 cm waren kleine Streuwinkel zugänglich. Für die Temperierung standen zwei Probenhalter zur Verfügung. Der Probenhalter TCS 120 mit Peltier-Element konnte für einen Temperaturbereich von –30 °C bis 120 °C eingesetzt werden. Probenhalter TCS 300 wurde für Proben mit höheren Klärpunkten bis maximal 300 °C verwendet. Zur Kalibrierung dienten die Röntgenreflexe einer Cholesterylpalmitat-Probe.

3.4 Registrierende Differentialkalorimetrie

3.4.1 Grundlagen

Für die Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen ist die registrierende Differentialkalorimetrie ein schnelles und leistungsfähiges Werkzeug. Sie ist daher auch eines der häufigsten Werkzeuge, das bei kalorimetrischen Untersuchungen von Phasenübergängen zum Einsatz kommt.

Abbildung 3.13 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Wärmeflusskalorimeters, dessen Aufbau auf der gleichzeitigen Verwendung von Probe und Referenz beruht, welche nebeneinander vermessen werden. Beide Behälter (Referenz- und Probenpfännchen) werden dicht verschlossen und befinden sich dabei jeweils auf separaten Heizelementen. Der thermisch isolierte Ofen sorgt dafür, die beiden Proben nach außen hin gegen den Verlust von Wärme abzuschirmen. Erfolgt das simultane Aufheizen von Referenz- und Probenpfännchen mit einer definierten Heizrate β , so folgt für Proben mit identischer Wärmekapazität eine simultane Temperaturänderung in beiden Messpfännchen:

$$T = T_s + \beta \cdot t, \quad (3-10)$$

T_s ist dabei die Starttemperatur zum Zeitpunkt $t = 0$. Ist die Wärmekapazität von Probe (I) und Referenz (II) identisch ($\Delta H_I = \Delta H_{II}$), so führt die verwendete Messanordnung dazu, dass sich in beiden Pfännchen dieselbe Temperatur einstellt ($T = T_I = T_{II}$). Unterscheiden sich hingegen die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz, muss durch eines der separaten Heizelemente zusätzliche Wärme erzeugt werden. Die dafür notwendige Heizleistung,

$$\Delta P(T) = P_I(T) = P_{II}(T), \quad (3-11)$$

ist daher eine direkte Folge der unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Probe und Referenz. Die symmetrische Parallelanordnung der beiden Messpfännchen birgt den Vorteil,

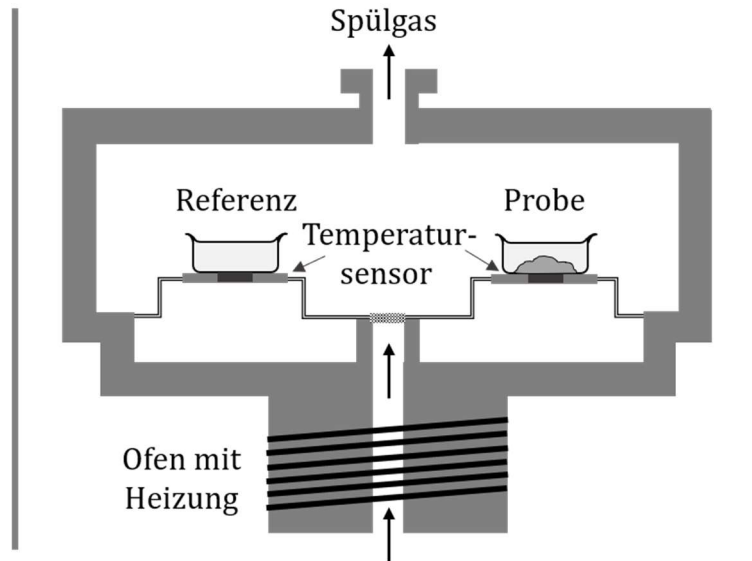


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung einer DSC-Apparatur mit zwei symmetrisch angeordneten Messpfännchen für Probe und Referenz. Über separate Heizelemente kann der Wärmefluss der beiden Messpfännchen unabhängig voneinander reguliert werden. Zur Wärmeisolierung dient der Ofen welcher ebenfalls temperiert wird.

dass sich apparativ bedingte Wärmeverluste gleichermaßen auf beide Messtiegel auswirken und sich in ΔP weitgehend kompensieren. Der Unterschied in den beiden Wärmekapazitäten $\Delta C_p(T)$ steht also in direktem Zusammenhang mit der zusätzlich aufgewendeten Heizleistung $\Delta P(T)$:

$$\Delta C_p(T) \sim \Delta P(T) \quad (3-12)$$

In DSC-Thermogrammen wird die Wärmekapazitätsdifferenz $\Delta C_p(T)$, bei einer definierten Heizrate, als Funktion der Temperatur aufgetragen. Phasenumwandlungen erster Ordnung besitzen eine latente Wärme (Umwandlungsenthalpie) und damit eine formal unendlich hohe Wärmekapazität am Umwandlungspunkt. Dies zeigt sich im DSC-Thermogramm als ein ausgeprägter Peak, dessen Fläche,

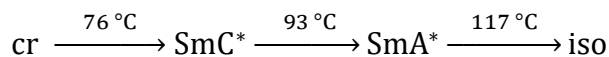
$$\Delta H_u = \int_{T_1}^{T_2} C_u(T) dt, \quad (3-13)$$

die Phasenumwandlungsenthalpie (ΔH_u) liefert. Hierüber lassen sich auch Rückschlüsse auf die Natur der Phasenumwandlungen gewinnen.^[52]

Aus thermodynamischer Sicht wird zwischen zwei Arten von Phasenübergängen unterschieden:

- Phasenübergänge erster Ordnung: diskontinuierliches Verhalten von Entropie S , Enthalpie H oder Molvolumen V_m (erste Ableitung der Freien Enthalpie)
- Phasenübergänge zweiter Ordnung: diskontinuierliches Verhalten von Wärmekapazität C_p oder dielektrischer Suszeptibilität χ (zweite Ableitung der Freien Enthalpie)

Abbildung 3.14 zeigt die typische DSC-Kurve des verwendeten DSC-Gerätes (*DSC 8000*, Perikin Elmer) eines thermotropen Materials während des Aufheizens. Folgende Phasensequenz wird dabei beobachtet:



Aufgrund der Umwandlungsenthalpie wird während der Phasenumwandlung ein stark erhöhter bzw. reduzierter Wärmebedarf registriert. Besonders deutlich zu erkennen ist dieses Verhalten am Beispiel der Phasenumwandlungen erster Ordnung zwischen SmA^* - und isotroper Phase bei 117 °C sowie zwischen kristalliner und SmC^* -Phase bei 76 °C. Die Fläche unter der Kurve (grau in Abbildung 3.14) quantifiziert den zusätzlichen Wärmebedarf während der Phasenumwandlung. Im Fall der SmC^* - SmA^* -Umwandlung zweiter Ordnung zeigt das Thermogramm bei 93 °C eine λ -förmige Anomalie in der Wärmekapazität $C_p(T)$, aber keinen Peak und damit auch keine latente Wärme.

3.4.2 Experimentelles

Für die Messungen stand eine *DSC 8000* von Perikin Elmer zur Verfügung. Als Messtiegel dienten Aluminiumtiegel mit einer Wandstärke von 2,5 μm . Die Tiegel wurden mit 3 - 5 mg der homogenisierten Probenmischung (siehe Abschnitt 3.1.2) befüllt und anschließend verschlossen. Das Messen der Proben erfolgte in Zusammenarbeit mit Gabriele Bräuning (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart). Zur Temperaturkalibrierung diente die Schmelz- und Kristallisationskurve von metallischem Indium. Alle Messungen wurden bei einer festen Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min durchgeführt.

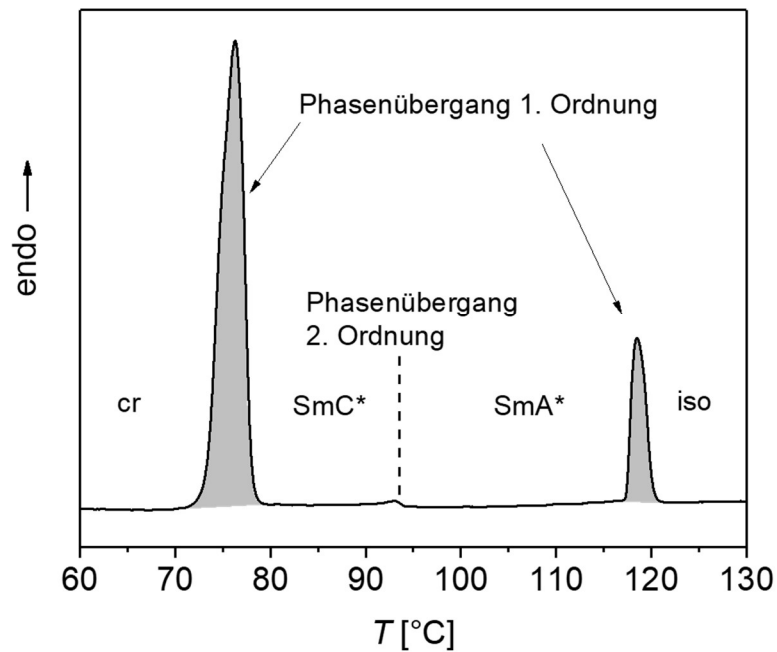


Abbildung 3.14: Exemplarischer Verlauf eines DSC-Thermogramms beim Aufheizen eines thermotropen Mesogens mit kristalliner Phase (cr), smektischer C*-Phase (SmC*), smektischer A*-Phase (SmA*) und isotroper Phase (Heizrate 5 K/min). Deutlich ist dabei latente Wärme beim Schmelzen (cr → SmC*) sowie beim Klären (SmA* → iso) zu beobachten, die anhand der Fläche unter der Wärmeflusskurve (grau) sichtbar wird. Phasenübergänge zweiter Ordnung machen sich lediglich durch eine kleine Anomalie in der Wärmeflusskurve bemerkbar.

4 Teil A: Neue lyo-SmC*-Amphiphile

Die Entdeckung der lyotropen SmC*-Phase (kurz: lyo-SmC*-Phase) durch Bruckner *et al.* wirft bis heute zahlreiche Fragen bezüglich der Bildung einer ferroelektrischen, synklin korrelierten Mesophase mit inter-lamellaren Lösemittelschichten auf. Die geneigte lyo-SmC*-Phase ist überaus selten und konnte bisher nur für ein einziges Amphiphil beobachtet werden. Eine Variation des Lösemittels zeigte die bisher nur sehr begrenzten Möglichkeiten auf, weitere lyo-SmC*-Phasen zu identifizieren, was das Interesse nun auf die Synthese neuer Amphiphile lenkt.^[53] Die Suche neuer Amphiphile soll die Bibliothek bestehender lyo-SmC*-Phasen erweitern und zudem weitere Erkenntnisse zu deren Bildung beitragen.

4.1 Synthesestrategie

Bereits die Untersuchungen von Bruckner *et al.* 2013 wiesen darauf hin, dass sich die Suche nach einer lyo-SmC*-Phase überaus schwierig gestaltet. Das Auftreten der Phase war in besonderem Maße von der Gestalt des Amphiphils abhängig, sodass die lyo-SmC*-Phase nur anhand eines einzigen Amphiphils beobachtet werden konnte.^[23] Die Designstrategie basierte auf drei essenziellen Amphiphil-Bausteinen: einem aromatischen SmC-Phasen bildenden Kern, einer flexiblen Endkette sowie einer polaren Kopfgruppe (siehe Abbildung 4.1). Diesen Strukturmotiven kommen bei der Bildung der geneigten lyo-SmC*-Phase unterschiedliche Funktionen zu. Von thermotropen Flüssigkristallpha-

Die Darstellung in diesem Kapitel ist in wesentlichen Teilen angelehnt an die Publikation:

M. D. Harjung, Ch. P. J. Schubert, F. Knecht, J. H. Porada, R. P. Lemieux and F. Giesselmann, „New amphiphilic materials showing the lyotropic analogue to the thermotropic smectic C* liquid crystal phase“, *Journal of Materials Chemistry C*, 5(30), 7452–7457, **2017**. Reproduced from Ref. 53 with permission from The Royal Society of Chemistry.

sen ist bekannt, dass die Bildung geneigter SmC-Phasen bei Verwendung flacher Phenylpyrimidin-Kerne (PhP) begünstigt wird.^[54,55] Auch in Amphiphilen trägt das stabile aromatische Kerngerüst zur Stabilisierung von Mesophasen bei.^[56,57] Die polare Diol-Einheit^[58-60] fungiert als chirales Zentrum und trägt mit einem polaren Ethylenglykol-Spacer^[61-64] maßgeblich zum amphiphilen Charakter bei. Die aliphatische Endkette dient als unpolares Gegenstück des Amphiphils und bestimmt die Form mizellarer Aggregate maßgeblich mit.^[65,66] Basierend auf diesen Amphiphil-Bausteinen wurden durch Dr. Christopher P. J. Schubert im auf SmC*-Phasen spezialisierten Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert P. Lemieux (Waterloo, Kanada) neue Amphiphile synthetisiert, die im Folgenden auf die Bildung lyotroper SmC*-Phasen untersucht wurden.

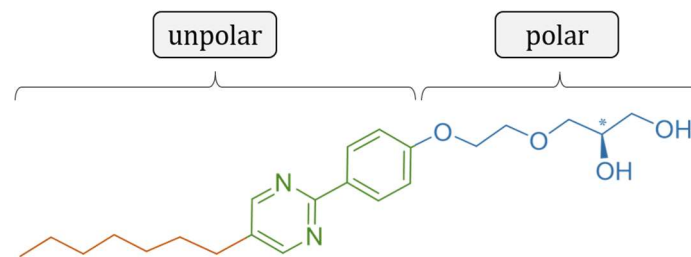


Abbildung 4.1: Molekülstruktur des Amphiphils **G10**, das aus drei unterschiedlichen Bausteinen besteht: einer flexiblen aliphatischen Endkette, einem aromatischen SmC-fördernden Phenylpyrimidin-Kern, einer raumerfüllenden polaren Kopfgruppe, die das chirale Zentrum des Moleküls trägt.

4.2 Voruntersuchungen potenzieller lyo-SmC*-Amphiphile

Ausgehend von der Molekülstruktur des Amphiphils **G10** wurden sowohl der aromatische Kern als auch die Länge und Art der Endkette verändert. Mit Hilfe von Kontaktpräparaten aus entsprechendem Amphiphil und unterschiedlichen Lösemitteln wurde ein Lösemittelgradient in der Probe erzeugt. Der breite Konzentrationsbereich der Kontaktpräparate ermöglichte es, alle stabilen Phasen simultan zu beobachten, die bei einer defi-

nierten Temperatur entlang des Lösemittelgradienten auftreten. Die in Abschnitt 3.1.2 erläuterten charakteristischen Texturen ermöglichen das Unterscheiden der Phasen. Während eines ersten Lösemittel-Screenings wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Lösemittel voruntersucht.

Variation des Amphiphil-Kerns

Die Synthese des Amphiphils **G10** ist aufgrund der C-C-Bindung zwischen aromatischem Kern und aliphatischer Endkette vergleichsweise aufwendig. Ein erster Schritt bei der Vereinfachung der Synthese führte daher zum Amphiphil **QL35-6**, welches statt der Heptyl-Kette des **G10** eine Oxohexyl-Kette trug (siehe Abbildung 4.2). Kontaktpräparate des Amphiphils **QL35-6** mit Wasser zeigten eine breite lamellare L_{α}^* -Phase bei

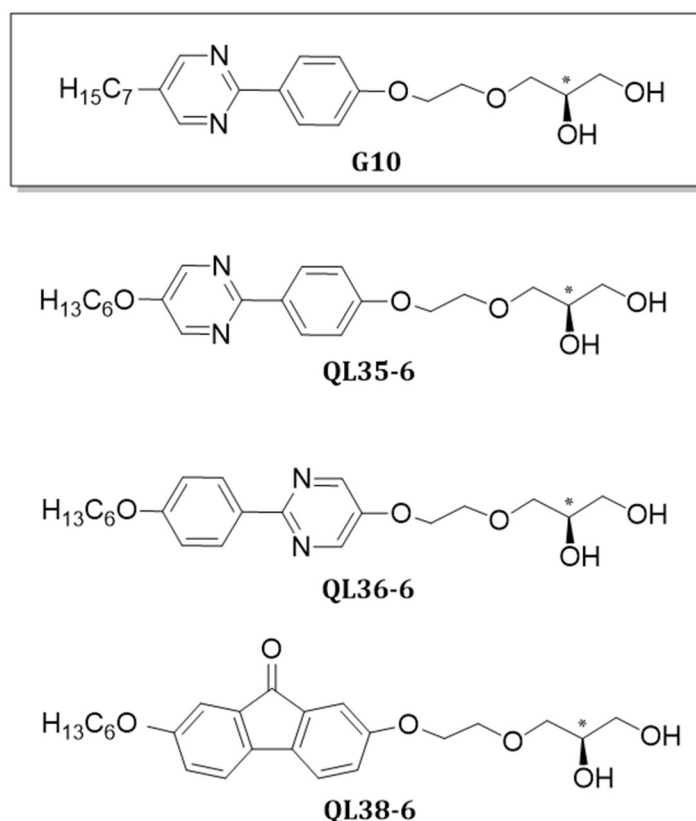


Abbildung 4.2: Ausgehend vom Amphiphil **G10** führte der Austausch des aromatischen Kerns zu den Amphiphilen **QL35-6**, **QL36-6** mit invertiertem PhP-Kern und **QL38-6** mit Fluorenon-Kern.

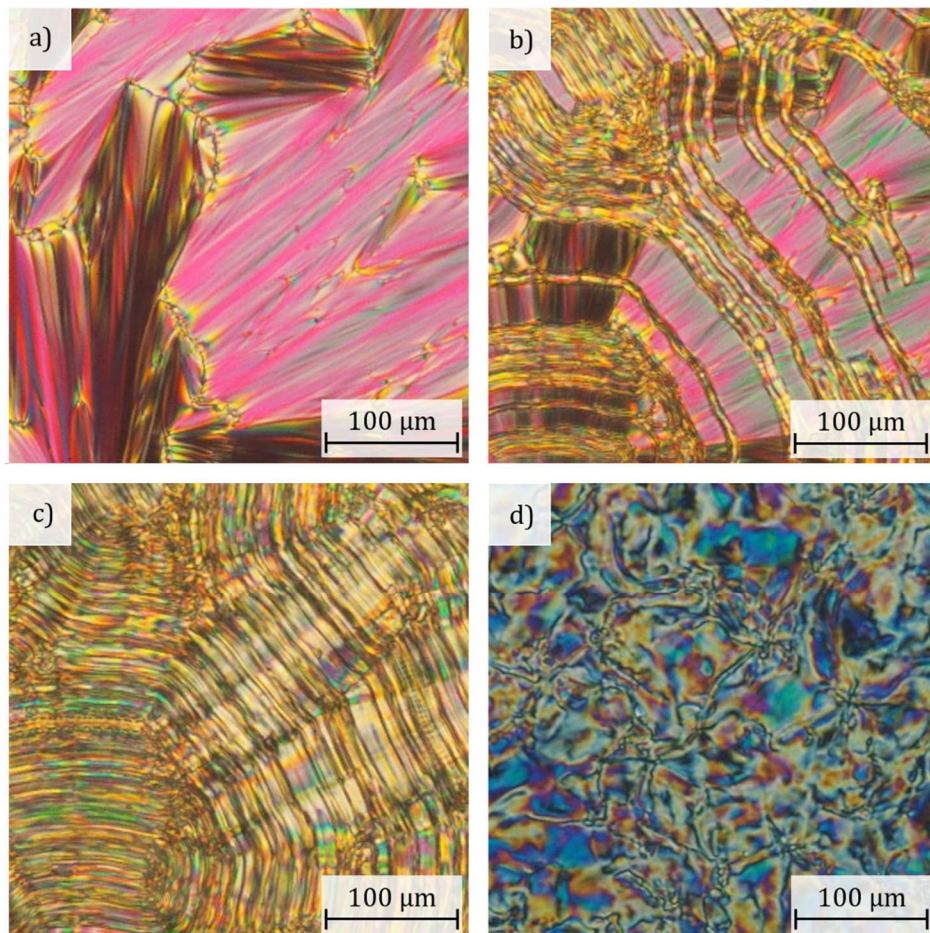


Abbildung 4.3: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer **QL35-6**-Probe mit einem Wassergehalt von 52 wt-% in Nylon-beschichteten Testzellen (Dicke ca. 15 µm) bei unterschiedlichen Temperaturen. a) Fächertextur einer lamellaren L_{α}^* -Phase bei 72 °C in planarer Ausrichtung; b) Zweiphasengebiet aus lamellarer L_{α}^* -Phasen und Defekten einer weiteren Phase (vermutlich einer geneigten Gelphase), welche bei 59,5 °C die Fächertextur der L_{α}^* -Phasen zunehmend überlagern. c) und d) zeigen die geneigte Phase in planarer und pseudo-homeotroper Orientierung bei 53 °C.

homeotroper Orientierung, die beim Abkühlen in eine Schlierentextur übergeht. Die Schlierentextur wies auf eine geneigte lyotrope Phase hin (vgl. Abbildung 4.3 d). Detailliertere Untersuchungen bei einem definierten Wassergehalt von 52 wt-% zeigten jedoch, dass es sich hierbei nicht um die gesuchte lyo-SmC*-Phase handelte. Weder die typische ferroelektrische Domänentextur einer lyo-SmC*-Phase (vgl. Abbildung 4.10 b) noch die für SmC*-Phasen typischen sog. „pitch“-Linien (periodisches Hell/dunkel-Muster, das durch die helikale Ganghöhe des Direktorfeldes entsteht) ließen sich nachweisen. Anders als bei lyo-SmC*-Phasen üblich, zeigte sich beim Abkühlen aus der lamellaren L_{α}^* -Phase ein sehr breites Zweiphasengebiet. Abbildung 4.3 stellt die typische Fächertextur einer L_{α}^* -Phase gut erkennbar dar. In Abbildung 4.3 b) wird die Fächertextur der lamellaren L_{α}^* -Phase zunehmend von der Tieftemperaturphase überlagert. Das Zweiphasengebiet erstreckte sich dabei über einen Temperaturbereich von ca. 5 K. Ein solch starkes Unterkühlungsverhalten ist für SmA*-SmC*-Übergänge untypisch. Meist zeigen SmA*-SmC*-Übergänge kein Unterkühlungsverhalten bei einer Umwandlungscharakteristik zweiter Ordnung. [67,68]

Das Erscheinungsbild der POM-Texturen ermöglicht dabei keine eindeutige Phasenzuordnung. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine geneigte Gelphase handelt. Eine höher geordnete lamellare Phase (analog einer thermotropen SmE-Phase) ist ebenfalls denkbar. Eine spezifischere Charakterisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Allein der Austausch einer Methylen-Gruppe durch die entsprechende Ether-Funktionalisierung in **QL35-6** führte damit bereits zum Verschwinden der lyo-SmC*-Phase. Diese Beobachtung belegt die enormen Auswirkungen auf das Phasenverhalten, welche bereits aus kleinsten strukturellen Änderungen des amphiphilen Moleküls hervorgehen.

Als nächster Schritt erfolgte die Inversion des aromatischen PhP-Kerns, ausgehend von **QL35-6**. Auch Amphiphil **QL36-6** trug also die synthetisch einfach zugängliche Ether-Funktionalisierung. Die Inversion des Kerns führte ebenfalls nicht zur Stabilisierung einer lyo-SmC*-Phase. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigte **QL36-6** eine breite L_{α}^* -Phase mit Wasser. Bei 30 wt-% bildete sich beim Abkühlen aus der L_{α}^* -Phase (vgl. Abbildung 4.4 a) zunächst eine weitere Phase (vermutlich mit schiefwinkliger

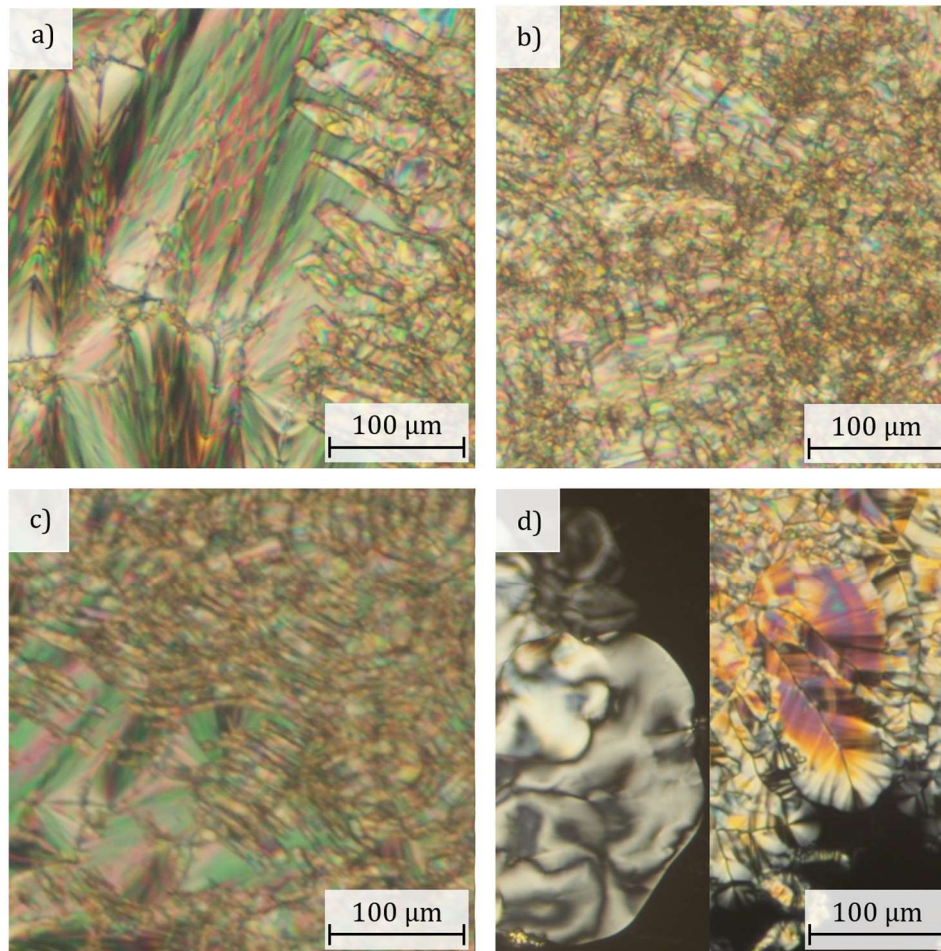


Abbildung 4.4: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **QL36-6**-Proben mit unterschiedlichem Wassergehalt in Nylon-beschichteten Testzellen (Dicke ca. 15 µm). a) Zweiphasengebiet einer planar orientierten **QL36-6**-Probe mit 30 wt-% ddH₂O am Phasenübergang in eine Phase (mit vermutlich schiefwinkliger Elementarzelle) beim Abkühlen aus einer lamellaren L_α^{*}-Phase bei 72 °C; b) POM-Textur der, vermutlich schiefwinkligen Phase, mit 30 wt-% ddH₂O bei 60 °C unter planaren Randbedingungen; c) Zweiphasengebiet aus geneigter Gelphase und lamellarer L_α^{*}-Phase bei 58 °C (45 wt-% ddH₂O). d) Direkter Vergleich der POM-Textur von geneigter Gelphase (links; 56 °C, 45 wt-%) bzw. der Phase mit schiefwinkliger Elementarzelle (rechts; 67 °C, 30 wt-%) unter homeotropen Randbedingungen.

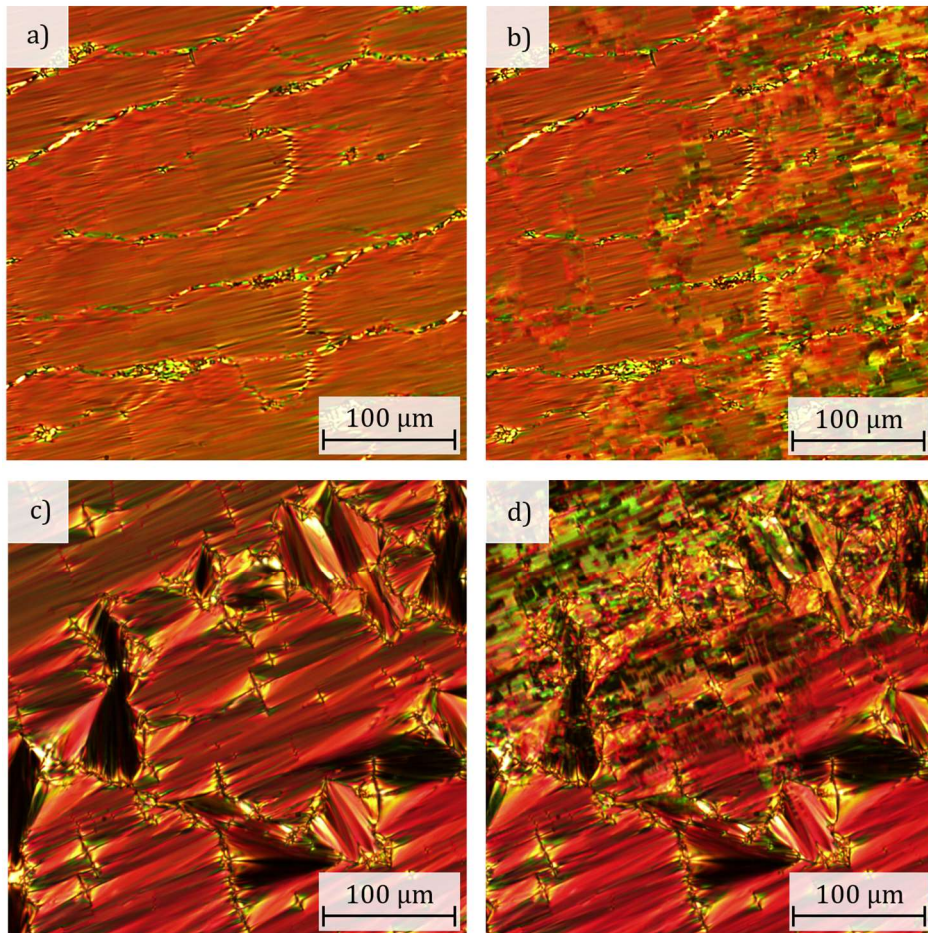
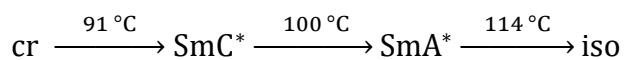


Abbildung 4.5: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Amphiphils **QL38-6** in Nylon-beschichteten Testzellen (Dicke ca. 15 μm): a) reines **QL38-6** ohne Lösemittel zeigt die typische Fächertextur einer thermotropen SmA^* -Phase bei $T = 102\text{ }^\circ\text{C}$; b) zeigt eine gebrochene Fächertextur beim Phasenübergang in eine thermotrope SmC^* -Phase bei $T = 99\text{ }^\circ\text{C}$; c) **QL38-6** mit 14 wt-% Formamid zeigt ebenfalls eine Fächertextur der lamellaren L_α^* -Phase bei $T = 76\text{ }^\circ\text{C}$; d) gebrochene Fächertextur mit ferroelektrischen Domänen der lyo- SmC^* -Phase mit 14 wt-% Formamid bei $T = 71\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementarzelle)^{vi}. Mit zunehmendem Wassergehalt wurde die schiefwinklige Phase verdrängt. Es formte sich eine metastabile, lamellare Mesophase mit breitem Zweiphasengebiet – ähnlich zu der oben beobachteten geneigten Gelphase von Amphiphil **QL35-6** aus Abbildung 4.3 b). Anhand der Schlieren-Textur unter homeotropen Randbedingungen zeigte sich, dass diese, wie im Fall des nicht-invertierten Kerns, ebenfalls geneigt war. Abbildung 4.4 c) zeigt anhand der Textur im Polarisationsmikroskop bei 45 wt-%, wie die lamellare L_{α}^* -Phase beim Abkühlen in die geneigte Gelphase übergeht. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen der Phase mit schiefwinkliger Elementarzelle und Gelphase bei der direkten Gegenüberstellung der POM-Texturen unter homeotropen Randbedingungen zu erkennen. Die starke Doppelbrechung und Textur der schiefwinkligen Phase unter homeotropen Randbedingungen (Abbildung 4.4 d; rechts) schließt die Gegenwart einer fluiden Flüssigkristallphase eindeutig aus.

Die Kerninversion von **QL36-6** brachte somit ebenfalls keine neue lyo-SmC*-Phase hervor. Die destabilisierende Wirkung des Ethers (in **QL36-5** und **QL36-6**) sollte im nächsten Schritt, durch die Verwendung eines stärker SmC-fördernden aromatischen Kerns, kompensiert werden.

Ein vielversprechender Baustein, der ebenfalls dafür bekannt ist, SmC-Phasen zu stabilisieren, ist der flache Fluorenon-Kern.^[69,70] Amphiphil **QL38-6** zeigte demnach, durch die Verwendung des Fluorenon-Kerns, bereits eine breite Mesophasenstabilität im Reinstoff auf. Der SmC-Phasen fördernde Charakter des Fluorenon-Kerns war so stark, dass sich eine fast 10 K breite thermotrope SmC*-Phase im Reinstoff bildete. Es zeigte sich beim Aufheizen folgende Phasensequenz:



POM-Texturen (siehe Abbildung 4.5 b) der thermotropen Mesophasen unter planaren Randbedingungen zeigten die typische ferroelektrische Domänentextur der SmC*-Phase, welche sich beim Abkühlen aus der Fächertextur der SmA*-Phase bildete. Neben der thermotropen SmC*-Phase des Reinstoffes ließen sich ferroelektrische Domänen mit einer Vielzahl von polar-protischen Lösemitteln beobachten. Besonders stabil waren dabei die lyotropen Phasen von Wasser (bis ca. 40 wt-%) und Formamid (bis ca. 25 wt-%).

^{vi} Die Gegenwart einer lyo-SmC* Phase konnte auch aufgrund zusätzlicher Beugungsreflexe im Kleinwinkelbereich eindeutig ausgeschlossen werden.

Durch die Zugabe von Lösemittel wurde die thermotrope SmC*-Phase des Reinstoffes kontinuierlich in die lyo-SmC*-Phase mit inter-lamellaren Lösemittelschichten überführt. Abbildung 4.5 d) zeigt POM-Bilder des Phasenübergangs in die lyo-SmC*-Phase bei 14 wt-% Formamid. Die beträchtliche Konzentration an Lösemittel, bis zu der die SmC*-Phase auftrat, wies zweifellos auf den lyotropen Charakter der beobachteten Phasen hin. Das amphotrope^[71,72] Amphiphil **QL38-6** bot damit die einzigartige Möglichkeit, den Übergang von der thermotropen SmC*- zur lyo-SmC*-Phase genauer zu untersuchen. Eine ausführliche Charakterisierung des Amphiphils **QL38-6** mit Formamid als Lösemittel folgt in Abschnitt 4.3. Neben einem detaillierten Nachweis der lyo-SmC*-Phase wird an dieser Stelle auch auf die Konzentrationsabhängigkeit der Phaseneigenschaften eingegangen.

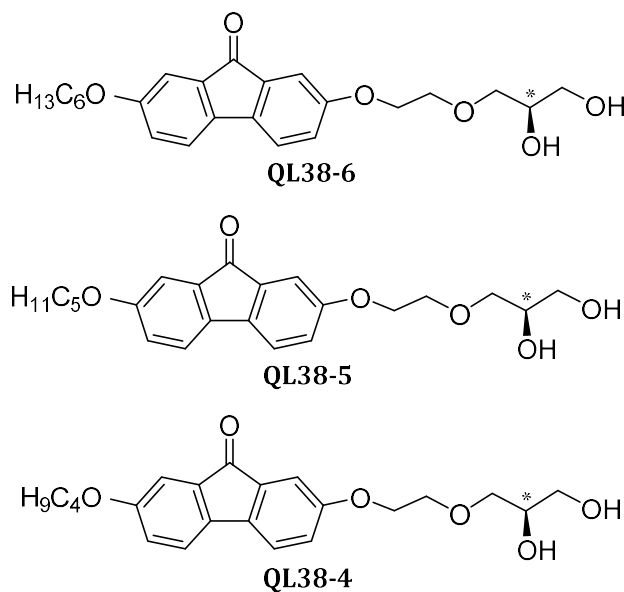


Abbildung 4.6: Ausgehend vom Amphiphil **QL38-6** führte das Kürzen der aliphatischen Kette zu den Amphiphilen **QL38-5** und **QL38-4**.

Variation der Endkettenlänge

Der stark SmC-Phasen fördernde Fluorenon-Kern kam daraufhin ebenso bei der weiteren Modifikation der aliphatischen Endkette zum Einsatz. Wie in Abbildung 4.6 illustriert, wurde die *n*-Hexyl-Kette von Amphiphil **QL38-6** sukzessive verkürzt. Bei einer terminalen *n*-Pentyl-Kette zeigte sich, als einzige thermotrope Mesophase des Reinstoffes **QL38-5**, eine SmA*-Phase. Das Kürzen der Endkette ging mit einer geringeren Mischbarkeit von **QL38-5** mit polaren Lösemitteln, wie Wasser oder Formamid, einher.^[53] Es konnten somit keine lyo-SmC*-Phase durch die Zugabe der Lösemittel stabilisiert werden. Der Grund für das Verschwinden der lyo-SmC*-Phase blieb dabei weitgehend unklar. Im Zusammenhang mit einer kürzeren Endkette könnte das Destabilisieren der lyo-SmC*-Phase auf ein verändertes Aggregationsverhalten zurückzuführen sein. Dieses reagiert äußerst sensitiv auf die Kettenlänge der Amphiphile^[73-75] und erschwert die Bildung lamellarer Schichten. Die Auswirkungen der Kettenverkürzung verstärkten sich weiter, als im Fall des Amphiphils **QL38-4** lediglich eine *n*-Butylkette vorhanden war. Es zeigte die geringste Mischbarkeit mit den verwendeten Lösemitteln ohne das Auftreten einer Mesophase des Reinstoffes **QL38-4**.

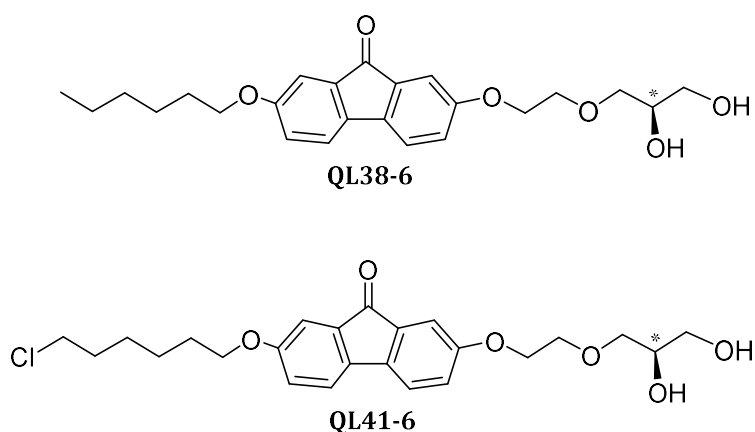


Abbildung 4.7: Ausgehend vom Amphiphil **QL38-6** entstand, durch das Einführen eines endständigen Chlorsubstituenten, das Amphiphil **QL41-6**.

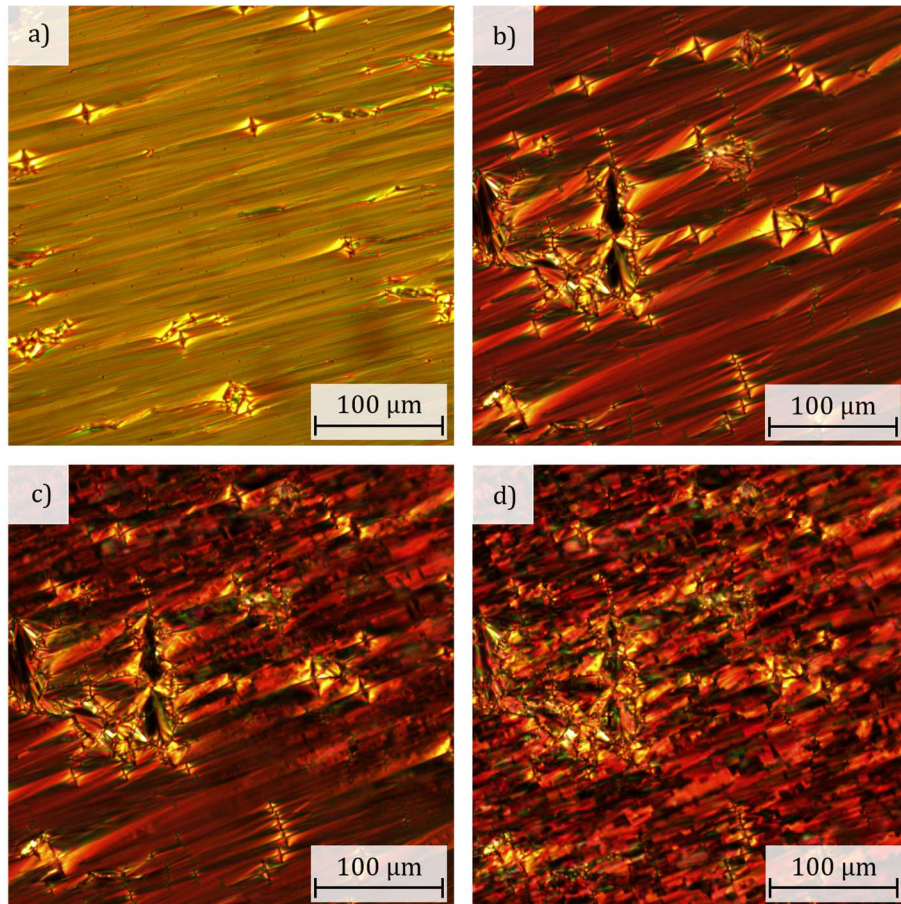


Abbildung 4.8: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **QL41-6** zwischen Nylonbeschichteten Testzellen (Dicke ca. 15 μm): a) Fächer-Textur des reinen QL41-6 in der SmA*-Phase bei $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$; b) Fächertextur von **QL41-6** mit 13 wt-% Formamid in der lamellaren L _{α} *-Phase bei $T = 61\text{ }^\circ\text{C}$; c) gebrochene Fächertextur mit ferroelektrischen Domänen, welche in der 13 wt-%-Mischung beim Übergang in die lyo-SmC*-Phase bei ca. 47 $^\circ\text{C}$ entsteht; d) gebrochene Fächertextur mit ferroelektrischen Domänen der 13 wt-%-Mischung in der lyo-SmC*-Phase bei $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$.

Variation der Amphiphil-Endkette

Terminale Chlor-Substituenten stellen ebenfalls eine Möglichkeit dar, über die Gestalt der Endkette Einfluss auf die Phaseneigenschaften zu nehmen. In thermotropen Materialien sind diese dafür bekannt, die Bildung smektischer A-Phasen zu fördern.^[76] Wie erwartet führte der endständige Chlorsubstituent von **QL41-6** also zur Destabilisierung der SmC*-Phase des Reinstoffes. Abbildung 4.8 a) zeigt die typische Fächertextur der SmA*-Phase ohne Lösemittel. Trotz der Gegenwart des stark SmC-fördernden Fluorenon-Kerns verschwand die geneigte Phase auch in Gegenwart von Formamid. Lediglich bei 6 wt-% Formamid war ein schmaler, metastabiler Bereich zu beobachten, in dem sich die lyo-SmC*-Phase zeigte. Sie wurde ebenfalls anhand der typischen ferroelektrischen Domänen-Textur identifiziert (siehe Abbildung 4.8). Da die lyo-SmC*-Phase nur in einem sehr schmalen Temperaturfenster im Abkühlen zu beobachten war, wurde keine ausführliche Charakterisierung der Phaseneigenschaften durchgeführt.

4.3 Charakterisierung und Phasenverhalten des Systems

QL38-6/Formamid

Obwohl die POM-Texturen aus Abschnitt 4.2 deutliche Hinweise auf die Gegenwart der lyo-SmC*-Phase lieferten, soll im diesem Abschnitt zunächst zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es sich bei der lyotropen **QL38-6**-Phase tatsächlich um eine fluide, ferroelektrische lyo-SmC*-Phase handelt. Ausführliche Untersuchungen nehmen anschließend Bezug darauf, wie die Phaseneigenschaften vom Lösemittelgehalt abhängen. Die konzentrationsabhängigen Phaseneigenschaften der lyo-SmC*-Phase werden dabei mit denen des ersten Amphiphils (**G10**) vergleichend diskutiert.

Für die folgenden Untersuchungen wurde ebenfalls das Lösemittel Formamid verwendet. Aufgrund seines niedrigen Dampfdruckes erlaubt es eine deutlich einfachere Handhabung sowie geringe Lösemittelverluste beim Befüllen dünner Probenzellen im Vergleich zum deutlich flüchtigeren Wasser.

4.3.1 Nachweis der lyo-SmC*-Phase

Der Nachweis des fluiden Charakters erfolgte mittels Röntgenweitwinkelstreuung. Eine fluide Nahordnung von Mesogenen führt, wie in Abschnitt 3.3 erläutert, zu diffusen Streureflexen, die sich deutlich von den scharfen Beugungsreflexen periodischer Strukturen abheben. Über die Röntgendiffraktometrie kann daher eindeutig zwischen Positionsordnung und fluider Nahordnung in Mesophasen unterschieden werden. Abbildung 4.9 zeigt das 2D-Röntgendiffraktogramm einer Monodomäne (homogene Ausrichtung von Direktor und Schichtnormalen) von **QL38-6** mit Formamid in L_{α}^* - und lyo-SmC*-Phase. In beiden Phasen sind die scharfen pseudo-Bragg-Reflexe lamellarer Schichten im Kleinwinkelbereich zu erkennen. Sie belegen die quasi-langreichweitige Positionsfernordnung, die durch die Stapelung der lamellaren Schichten in Richtung der Schichtnormalen zustande kommt. Bei größeren Streuwinkeln traten diffuse Streumaxima auf, welche auf die fluide

Nahordnung der Mesogene innerhalb der lamellaren Schichten zurückzuführen sind. Im winkeltreuen 2D-Röntgendiffraktogramm der L_{α}^* -Phase schlossen diffuse Weitwinkelstreuung und scharfe pseudo-Bragg-Reflexe im Kleinwinkelbereich einen Winkel von 90° ein. Wie in Abbildung 4.9 b) zu sehen, geht das Neigen der Mesogene mit dem Verschieben der Weitwinkelmaxima relativ zu den Schichtreflexen der lyo-SmC*-Phase einher. Der beobachtete Neigungswinkel im Röntgendiffraktogramm betrug nur ca. 8° und war damit kleiner als der optischer Messungen (vgl. Abbildung 4.14). Erfolgt das Neigen des Direktors teilweise in Richtung des Röntgenstrahls, so liegt die von \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannte Ebene nicht orthogonal zum Strahlengang, wodurch der beobachtete Neigungswinkel kleiner erscheint.

Ein weiteres Merkmal lyotroper SmC*-Phasen sind deren Chiralitätseffekte, welche nur in Gegenwart chiraler Mesogene auftreten. Sie unterscheiden die chirale lyo-SmC*-Phase

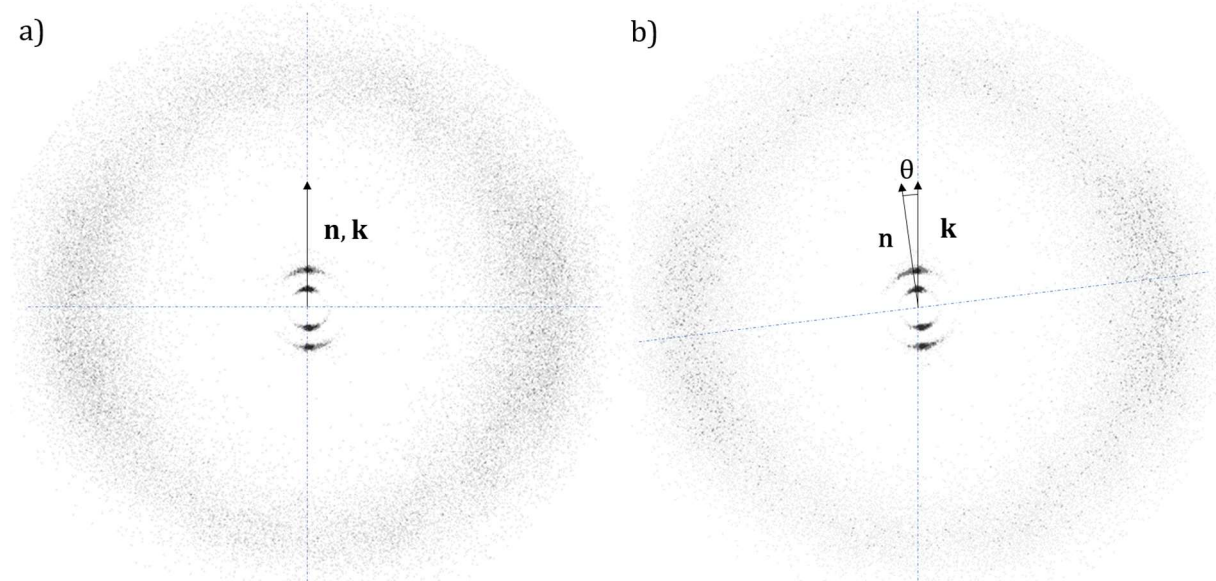


Abbildung 4.9: 2D-Röntgendiffraktogramme einer Monodomäne mit homogener Ausrichtung des Direktors \mathbf{n} und Schichtnormalen \mathbf{k} des Amphiphils **QL38-6** mit 21 wt-% Formamid bei unterschiedlichen Temperaturen: a) zeigt das Diffraktogramm der lamellaren L_{α}^* -Phase bei 73°C ; b) das der lyo-SmC*-Phase bei 50°C . Deutlich zu sehen sind die scharfen Bragg-Reflexe der lamellaren Schichten sowie die diffuse Streuung der nahgeordneten Mesogene in den fluiden Schichten. In der lyo-SmC*-Phase sind die fluiden Amphiphile bezüglich der Schichtnormalen geneigt, wodurch im winkeltreuen Röntgendiffraktogramm eine Verschiebung der diffusen Weitwinkelstreuung erkennbar wird.

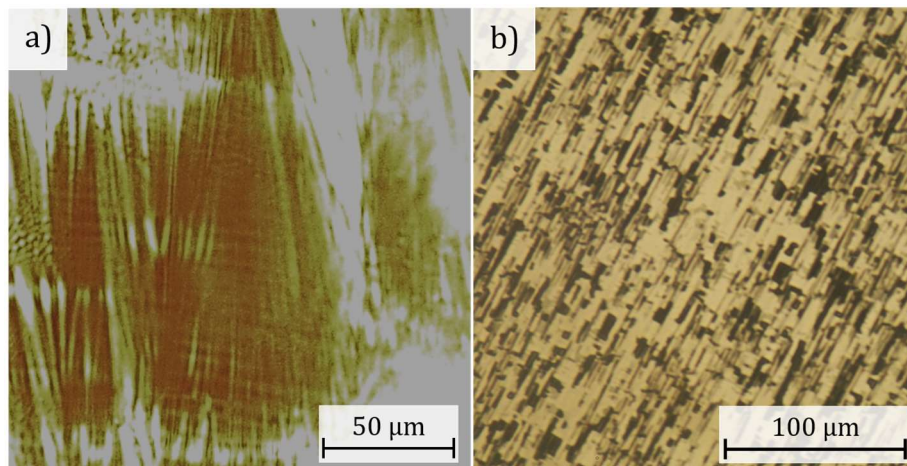


Abbildung 4.10: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer lyotropen Phase aus **QL38-6** mit 21 wt-% Formamid: a) In 250 µm-Zellen (Polyimid-beschichtet) bildete sich bei 43 °C, nach einem Zeitraum von 48 h, ein helikales Direktorfeld mit „pitch“-Linien (kontrastoptimiertes Falschfarbenbild). b) In 1,6 µm-Zellen (Nylon-beschichtet) zeigt sich die typische ferroelektrische Domänentextur in der lyo-SmC*-Phase.

deutlich von ihrer nicht-chiralen Variante. Wie bereits in Abschnitt 1.2 erörtert, zeigt die Ausbildung eines makroskopisch beobachtbaren, helikalen Direktorfeldes den Einfluss chiraler Bestandteile. Durch Verwendung besonders dicker Zellen mit ca. 250 µm bildeten sich im Polarisationsmikroskop periodische „pitch“-Linien, welche auf die periodische Präzession des Direktorfeldes schließen ließen. In Gegenwart von Formamid waren diese bei **QL38-6** erst nach 48 h zu erkennen und vergleichsweise schwach ausgeprägt, wie in Abbildung 4.10 a) zu erkennen ist. Die Ganghöhe der helikalen Überstruktur erreichte eine Größe von 5,8 µm und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die von J. R. Bruckner beobachteten Werte des lyotropen **G10**/Formamid-Systems.^[23] Die Beobachtung eines helikalen Direktorfeldes ließ auch in der lyotropen Phase von Amphiphil **QL38-6** keine Zweifel an der chiralen Natur der lyo-SmC*-Phase.

Ein weiterer Chiralitätseffekt, der aus der helikalen Überstruktur resultiert, ist das ferroelektrische Verhalten der lyo-SmC*-Phase im oberflächenstabilisierten SSFLC-Zustand. Hierfür wurde die Bildung der helikalen Überstruktur in 1,6 µm dünnen Test-Zellen unterdrückt, wobei sich ferroelektrische Domänen bildeten, die sich in ihrer Ausrichtung bezüglich der Polarisatoren im Polarisationsmikroskop unterschieden (vgl. Abbildung 4.10 b). Durch die Chiralität der Phase zeigten die Domänen eine spontane Polarisierung.

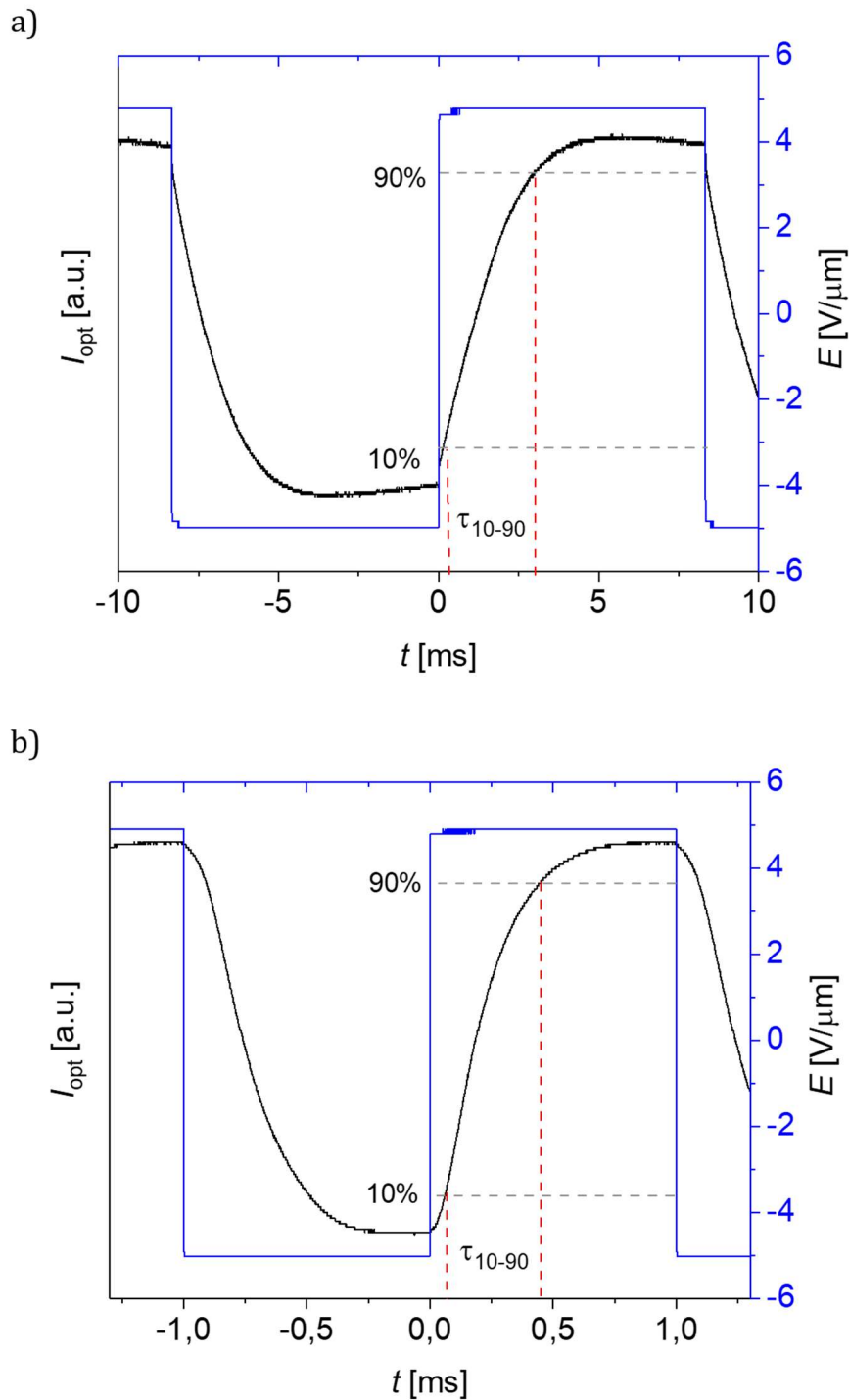


Abbildung 4.11: a) Schaltverhalten einer **QL38-6**-Mischung mit 21 wt-% Formamid in der ferroelektrischen lyo-SmC*-Phase in einer 1,4 μm dünnen Flüssigkristallzelle zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Messung der Schaltzeit erfolgte bei einem elektrischen Feld von 5 V/ μm 1 K unterhalb der L_{α}^* -lyo-SmC*-Phasenumwandlung und erreichte einen Wert von 2,8 ms. b) Schaltverhalten des Reinstoffes **QL38-6**. In Abwesenheit des Lösemittels zeigte sich unter identischen Messbedingungen ein deutlich schnelleres Schaltverhalten mit $\tau_{10-90} = 340 \mu\text{s}$.

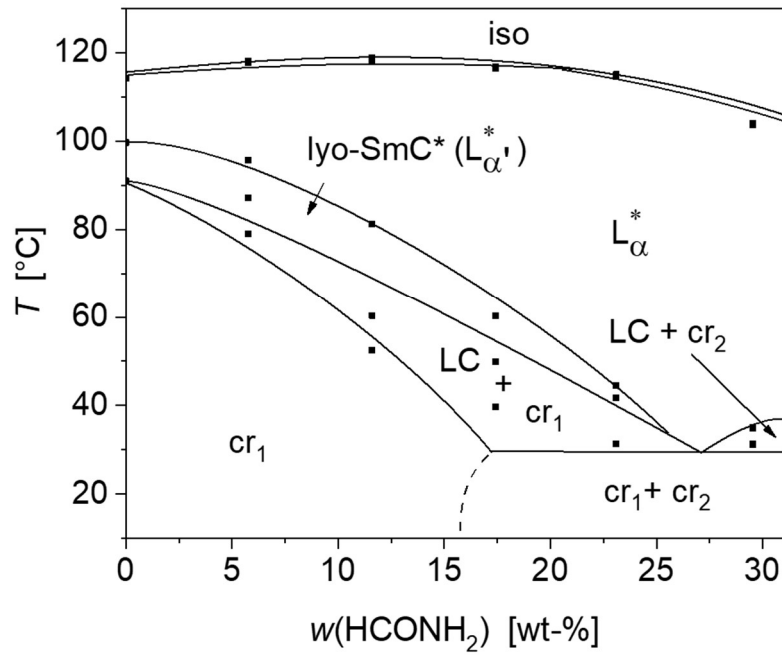
Oberhalb eines Schwellenwertes konnten die ferroelektrischen Domänen ($\pm\theta$) im elektrischen Feld ineinander überführt werden. Ändert sich im elektrischen Feld die Ausrichtung der optischen Achse, so ist die Modulation des E-Feldes nach Gleichung 3-4 mit einer Änderung der Transmission verbunden. Das polare elektrooptische Schaltverhalten ist folglich ebenfalls als direkte Konsequenz der polaren C_2 -Achse einer chiralen lyo-SmC*-Phase zu interpretieren. Abbildung 4.11 zeigt das Schaltverhalten des Reinstoffes **QL38-6** im Vergleich zur lyotropen Phase mit 21 wt-% Formamid. Beim Anlegen eines rechteck-förmigen Wechselfeldes ($E = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$) ließ sich zudem die Schaltzeit^[77] beider Phasen bestimmen. In Gegenwart des Lösemittels Formamid fällt die Schaltzeit mit $\tau_{10-90} = 2,8 \text{ ms}$ ähnlich langsam aus wie die des lyotropen **G10**/Formamid-Referenzsystems unter vergleichbaren Bedingungen.^[23] Das ferroelektrische Schalten der SmC*-Phase im Reinstoff **QL38-6** war mit ca. $340 \mu\text{s}$ hingegen 8-mal schneller. Diese Beobachtung lieferte einen ersten Hinweis darauf, dass die Wahl des Lösemittels beträchtlichen Einfluss auf die elektrooptischen Eigenschaften lyotroper Mesophasen hat. Für eine ausführliche Diskussion des Lösemiteleinflusses auf elektrooptische Prozesse sei an dieser Stelle auf Kapitel 5 verwiesen.

Auch in Gegenwart beträchtlicher Mengen an Lösemittel ließen sich also analoge Chiralitätseffekte der lyo-SmC*-Phasen von **QL38-6** nachweisen. Zudem wurde durch Röntgendiffraktometrie der fluide Charakter eindeutig belegt. Damit wurde ein hinreichender Nachweis erbracht, dass es sich bei der lyotropen Phase des Amphiphils um die seltene lyo-SmC*-Phase handelte. Im Folgenden soll nun das Phasenverhalten genauer analysiert werden. Von besonderem Interesse war dabei, wie sich die Phaseneigenschaften im Fall des amphotropen Amphiphils durch den Einfluss des Lösemittelgehalts ändern. Dessen Verhalten stellt einen Kontrast zum bisher beobachteten, „rein“ lyotropen Verhalten des Amphiphils **G10** dar, bei dem die lyo-SmC*-Phase ausschließlich in Gegenwart des Lösemittels zu beobachten war.

4.3.2 Phasendiagramm

Das Phasenverhalten des amphotropen **QL38-6** unterschied sich deutlich von dem des Vorgänger-Amphiphils **G10** (einen kurzen Überblick des Referenzsystems **G10**/Formamid bietet Anhang A). Wie Abbildung 4.12 zeigt, erstreckte sich die ferroelektrische lyo-

a)



b)

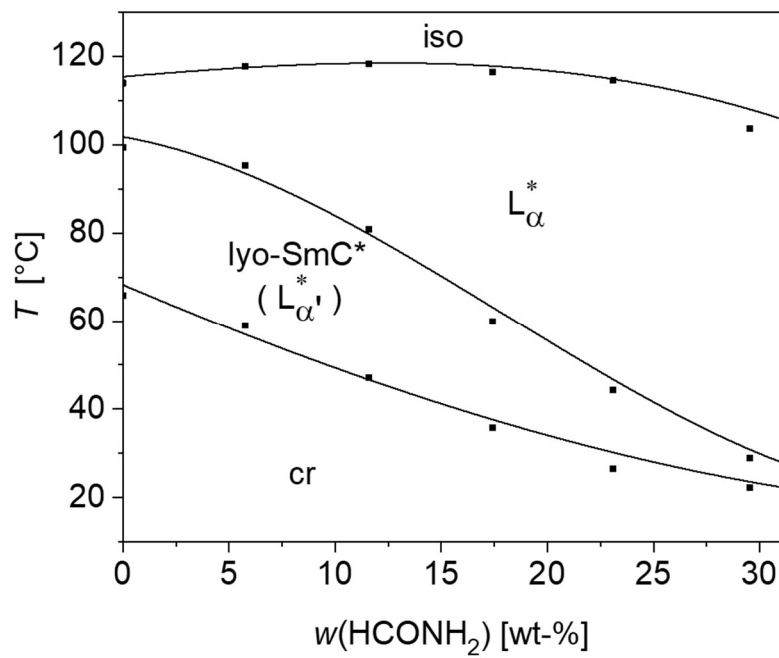


Abbildung 4.12: a) Phasendiagramm des **QL38-6**/Formamid-Systems. Es wurde in 1,6 μm dünnen, Nylon-beschichteten Flüssigkristallzellen durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen im Aufheizen aufgenommen. b) zeigt das Phasenverhalten der **QL38-6**/Formamid-Systems im Abkühlen.

SmC*-Phase von **QL38-6** über einen sehr breiten Konzentrationsbereich. Erst ab ca. 25 wt-% ging die Stabilität der geneigten lyo-SmC*-Phase – und folglich die Korrelation benachbarter Schichten – verloren. Die mehr als 3 Lösemittelmoleküle pro Amphiphil ließen dabei keinen Zweifel am lyotropen Charakter der Phase. Da bereits das thermotrope Mesogen **QL38-6** eine SmC*-Phase zeigte, traten – anders als im lyotropen Referenzsystem – keine kolumnaren Mesophasen auf, die bei einer geringen Formamidkonzentration die lyo-SmC*-Phase verdrängten. Im lyotropen Referenzsystem aus **G10** und Formamid (Abbildung A1) trat die seltene ferroelektrische Phase zwischen 8 und 25 wt-% Formamid auf und bildete sich damit erst als Folge der Lösemittelpräsenz. In beiden Fällen verschob sich der Phasenübergang in die lyo-SmC*-Phase mit zunehmender Lösemittelkonzentration hin zu tieferen Temperaturen. Die Phasenbreite der nicht-geneigten, lamellaren L_{α}^* -Phase vergrößerte sich im Fall beider Amphiphile auf Kosten der lyo-SmC*-Phase.^[23,53] Für Amphiphil **QL38-6** sank die Phasenübergangstemperatur durch den Lösemiteleinfluss von ca. 100 °C auf unter 50 °C. Damit konnte die Korrelation benachbarter lyo-SmC*-Doppelschichten in Gegenwart des Lösemittels erst bei deutlich tieferen Temperaturen realisiert werden. Da dieser Trend auch im lyotropen Referenzsystem (**G10**/Formamid) zu beobachten war, ist generell davon auszugehen, dass die Korrelation der Direktorneigungsrichtungen benachbarter Schichten durch die Dicke der inter-lamellaren Lösemittelschicht beeinträchtigt wird. Bei niedrigen Temperaturen liegen stärkere intermolekulare H-Brücken im polar-protischen Lösemittel vor,^[78,79] die für die Bildung der lyo-SmC*-Phase von essenzieller Bedeutung sind.^[22,23] Die Korrelation der lamellaren Schichten erfolgt folglich erst bei tieferen Temperaturen, was die reduzierten Umwandlungstemperaturen erklärt.

Die Existenz der thermotropen SmC*-Phase im Reinstoff bot die seltene Möglichkeit, den Übergang zwischen thermotroper und lyo-SmC*-Phase bei Zugabe von Lösemittel zu untersuchen. Für die spätere Analyse des elektroklinen Effektes bietet das **QL38-6**/Formamid-System ebenfalls eine L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung in einem enorm breiten Konzentrationsbereich. Somit stand für die Untersuchungen des elektroklinen Effektes ein weiterer Vertreter mit SmA*-SmC*-Umwandlung zur Verfügung. Die detaillierte Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicke, Direktorneigungswinkel und Umwandlungsenthalpie sollte weitere Informationen über die Phaseneigenschaften liefern.

4.3.3 Einfluss der Lösemittelkonzentration

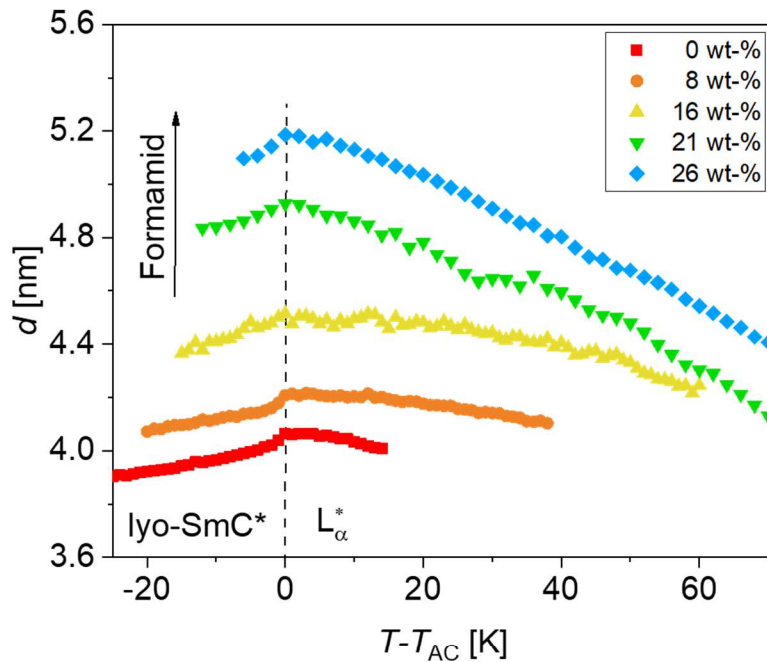
In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Lösemittelgehalts im System **QL38-6**/Formamid auf die Struktur und die Umwandlungen seiner lamellaren Phasen näher untersucht werden. Im Einzelnen soll der Einfluss auf die lamellare Schichtdicke, den lyo-SmC*-Tiltwinkel und die Natur der L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung beobachtet werden.

Abbildung 4.13 a) zeigt die Dicke der lamellaren Wiederholungseinheit bei sukzessiv erhöhtem Lösemittelgehalt (0 - 26 wt-%). Bereits im Reinstoff überstieg die Schichtdicke mit ca. 4 nm die einfache Länge des Amphiphils (ca. 2,6 nm in all-trans-Konformation), was auf die Bildung partieller Doppelschichten schließen ließ. Der Phasenübergang der SmA*- in die geneigte lyo-SmC*-Phase ist aufgrund der damit einhergehenden Schichtkontraktion als Knick im $d(T)$ -Verlauf deutlich zu erkennen. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt stieg die Breite der lamellaren Schichten aufgrund der Bildung von Lösemittelschichten zwischen den Amphiphil-Doppelschichten kontinuierlich an, sodass die Schichtdicke bei einem Formamidgehalt von 26 wt-% Werte von bis zu 5,2 nm erreichte.

Abbildung 4.13 b) zeigt die Auftragung der Schichtdicke als Funktion des Lösemittelgehalts, welche in guter Näherung einem linearen Verlauf folgt. Die Aufweitung der lamellaren Schichten durch das inter-lamellare Lösemittel betrug damit bis zu 1,1 nm (bei 26 wt-%), was einer durchschnittlichen Aufweitung von 0,04 nm/wt-% entsprach. Erfolgt das Mischen der Probe unter Erhalt der Amphiphil-Doppelschicht ($d_{\text{Amph}} = \text{konst.}$) und ohne Volumenkontraktion, so wäre theoretisch ein Anstieg der Lösemittel-Sub-Schicht von 0,06 nm/wt-% zu erwarten ($d(w) = d_{\text{Amph}}/(1 - w_{\text{LM}})$). Zur Vereinfachung der Problemstellung wurde im Rahmen einer Näherung angenommen, dass bei Amphiphil und Lösemittel ähnliche Dichten vorliegen (siehe Anhang C). Das simple Modell (gestrichelte Linie in Abbildung 4.13 b) liegt deutlich über den tatsächlich gemessenen Schichtdicken der **QL38-6**-Phasen, zeigt aber eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten des lyotropen Referenzsystems (schwarze Punkte: **G10**/Formamid an der Phasenübergangstemperatur T_{AC})^[23]. Diese Beobachtung lässt auf eine deutlich stärkere Lösemittelaufweitung der lamellaren **G10**-Phasen schließen.

Die geringere Aufweitung der **QL38-6**-Phasen, welche anhand der geringen Steigung in $d(w)$ deutlich wird, impliziert, dass hier nur grob zwei Drittel des gesamten Lösemittels

a)



b)

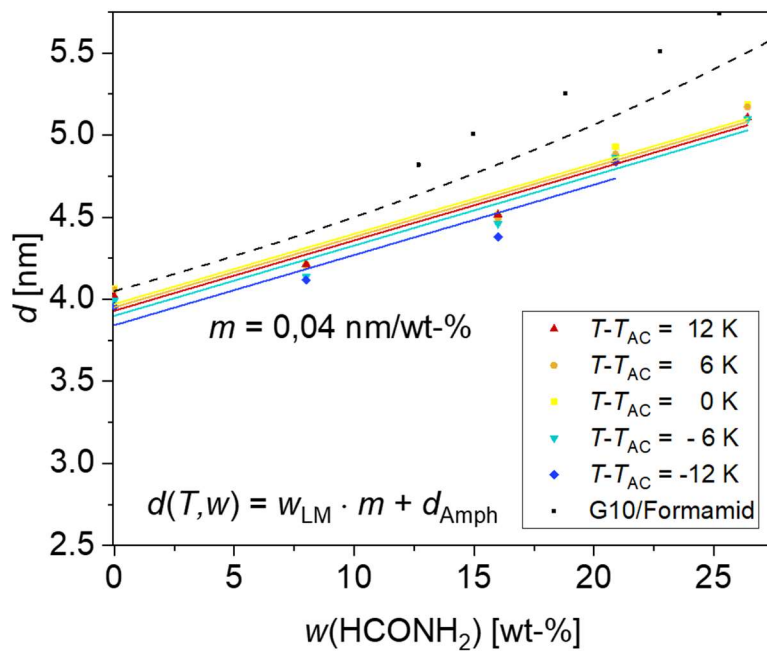


Abbildung 4.13: a) Die aus Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Schichtdicken $d(T)$ des **QL38-6**/Formamid-Systems bei einem zunehmenden Lösemittelgehalt von 0 wt-% (rot) bis 26 wt-% (blau). b) Ausgewählte Schichtdicken, bei relativen Temperaturen $(T - T_{AC})$ im Bereich von 12 bis -12 K, in Abhängigkeit des Formamidgehalts. In erster Näherung lässt sich eine lineare Zunahme der Schichtdicken mit dem Formamidgehalt beobachten. Die schwarzen Punkte zeigen die entsprechenden Schichtdicken des **G10**/Formamid-Systems bei T_{AC} ; die gestrichelte Linie zeigt die für **QL38-6** maximale erreichbare Schichtdicke für den Fall, dass 100 % des Lösemittels in Sub-Schichten lokalisiert ist.

in den Lösemittelschichten lokalisiert ist. Ein beträchtlicher Anteil (ca. ein Drittel des Lösemittels) muss demnach in den partiellen Doppelschichten der Amphiphile lokalisiert sein. Ein Grund, warum Formamid in erhöhtem Maße in den Amphiphil-Doppelschichten lokalisiert war, ist sicherlich der polare Charakter des Fluorenon-Kerns, welcher den Einbau des ebenfalls polaren Formamids begünstigte.

Im Anschluss soll nun untersucht werden, wie sich der Einfluss des Lösemittelgehalts auf den Neigungswinkel der lyo-SmC*-Phase äußert. Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, ist die lyo-SmC*-Phase durch das Neigen des Direktors charakterisiert. Der Direktorneigungswinkel (oder auch Tiltwinkel) stellt damit den charakteristischen Ordnungsparameter der Phase dar. Eine optische Messung des temperaturabhängigen Tiltwinkels $\theta(T)$

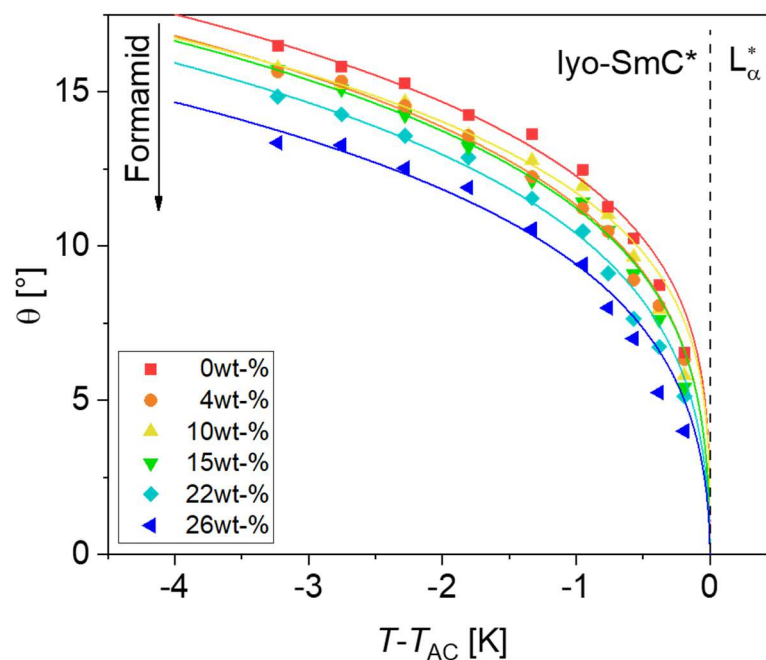


Abbildung 4.14: Auftragung des Direktorneigungswinkels θ in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ in der lyo-SmC*-Phase bei zunehmendem Formamidgehalt von 0 bis 26 wt-% (rot bis blau). Die gestrichelte Linie markiert den Phasenübergang zwischen L_{α}^* - und lyo-SmC*-Phase.

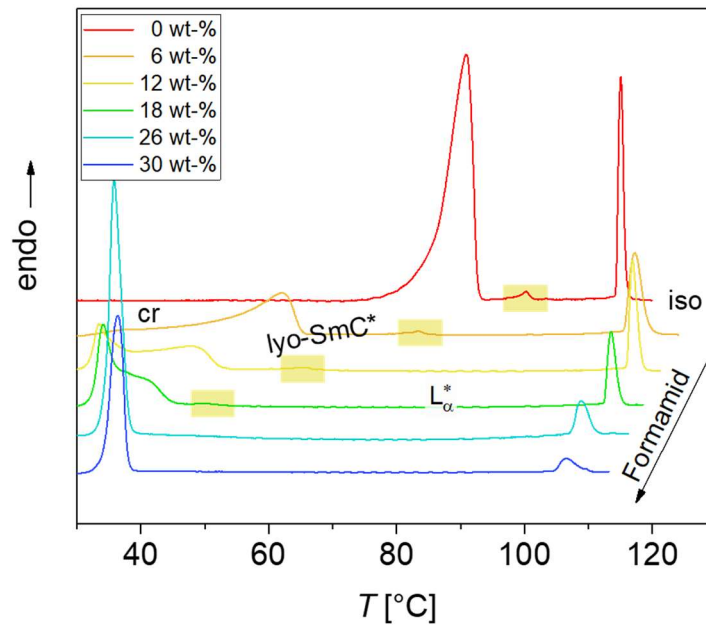
sollte weitere Informationen über Phaseneigenschaften und Natur der L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung liefern. Erwartungsgemäß nahm θ in der lyo-SmC*-Phase mit zunehmender Formamidkonzentration kontinuierlich ab.

Abbildung 4.14 zeigt die optisch gemessenen Tiltwinkel in der Nähe der Phasenumwandlung. Der kontinuierliche Anstieg beim Übergang in die lyo-SmC*-Phase lässt also auch im Fall des neu entdeckten Amphiphils **QL38-6** auf eine Umwandlung zweiter oder schwach erster Ordnung schließen. Der weitgehend ähnliche Verlauf des Direktorneigungswinkels als Funktion der relativen Temperatur ließ zunächst nicht eindeutig auf eine Lösemittelbedingte Änderung der Umwandlungscharakteristik schließen, erst DSC-Messungen offenbarten diesen Trend.

Im untersuchten Konzentrationsbereich führte eine Erhöhung der Lösemittelschicht zu einer Reduktion des Neigungswinkels um bis zu 8° . Analog zu Amphiphil **G10** kann angenommen werden, dass in Gegenwart der Lösemittelschichtdicke eine schwächere Korrelation vorlag, was sich makroskopisch an geringeren Direktorneigungswinkeln äußerte. Zwar bleibt der genaue Mechanismus, auf dem die Tiltkorrelation beruht, weiterhin unklar, es ist jedoch leicht vorstellbar, dass sich eine Korrelation der geneigten lamellaren Schichten nicht beliebig durch fluide Lösemittelschichten hindurch vermitteln lässt. So lassen sich in der Literatur zahlreiche Hinweise finden, dass polare Lösemittel strukturellen Ordnungsphänomenen unterworfen sind^[80], die sich an Grenzflächen^[79,81-86] oder Amphiphilschichten^[87,88] bemerkbar machen und hin zum „bulk“-Lösemittel innerhalb weniger Nanometer abfallen. So liegt auch die hier beobachtete maximale Breite der partiellen Lösemittelschicht in diesem Größenbereich von wenigen Nanometern (max. 1,1 nm für **QL38-6**; max. 2,3 nm für **G10**). Es ist also nicht auszuschließen, dass auch Formamid in den nanometer-dicken Lösemittelschichten über eine gewisse Ordnung verfügt und es dadurch ermöglicht, eine korrelierte lyo-SmC*-Phase aufrechtzuerhalten.

Eine weitere Methode, die Umwandlungscharakteristik detailliert zu beleuchten, ist die registrierende Differentialkalorimetrie. Anhand des Direktorneigungswinkels in Abbildung 4.14 war, im Gegensatz zum lyotropen Referenzsystem (**G10**/Formamid), keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlungscharakteristik beobachtbar. Um detailliertere Hinweise auf die Veränderung der Umwandlungscharakteristik zu gewinnen, wurden die in Abbildung 4.15 a) gezeigten DSC-Messungen aufgenommen.

a)



b)

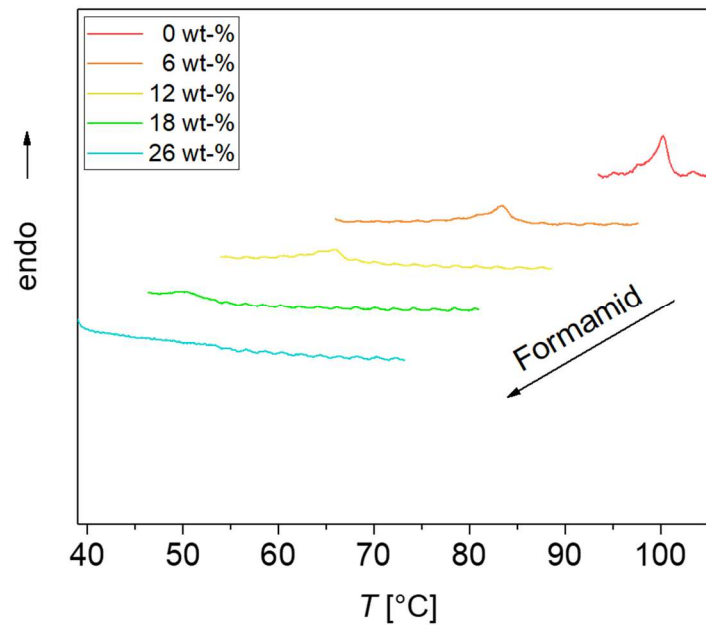


Abbildung 4.15: a) DSC-Thermogramme des Amphiphils **QL38-6** mit zunehmendem Formamidgehalt von 0 wt-% (rot) bis 30 wt-% (blau) während des Aufheizens aus der kristallinen Phase mit 5 K/min. b) Der Bereich des Phasenübergangs zwischen L_{α}^* -lyo-SmC*-Phase ist zur besseren Übersicht vergrößert dargestellt. Die deutliche Abnahme der Fläche unterhalb des endothermen Wärmeflusses weist auf eine Phasenumwandlung schwach erster Ordnung im reinen Amphiphil QL38-6 hin (rote Kurve), wohingegen mit zunehmendem Formamidgehalt ein Phasenübergang zweiter Ordnung erreicht wird, bei dem lediglich eine schwache Stufe erkennbar ist (grüne Kurve).

Umwandlungen erster bzw. zweiter Ordnung unterscheiden sich, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, durch die latente Wärme am Phasenübergang. Beim Aufheizen der Probe treten besonders Umwandlungen mit großer Umwandlungsenthalpie hervor, wie das Schmelzen aus der kristallinen Phase ($cr \rightarrow LC$) oder das „Klären“ in die isotrope Phase ($LC \rightarrow iso$). Die L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlungen (bzw. SmC*-SmA*-Umwandlung des Reinstoffes) mit deutlich geringeren Umwandlungsenthalpien sind in Abbildung 4.15 b) daher nochmals vergrößert dargestellt. Im Vergleich zu den Lösemittel-basierten Proben zeigt die DSC-Kurve des Reinstoffs (rote Wärmeflusskurve) einen erkennbaren Anstieg des Wärmeflusses, was auf die Zufuhr einer latenten Wärme schließen ließ. Zusammen mit der vergleichsweise geringen Umwandlungsenthalpie von nur 0,5 kJ/mol kann auf eine Umwandlung schwach erster Ordnung geschlossen werden. Die Umwandlungsenthalpie nahm dabei kontinuierlich mit dem Lösemittelgehalt ab. Analog zum lyotropen Referenzsystem **G10**/Formamid war somit auch hier ein Lösemittel-induzierter Trend hin zu einer Umwandlung zweiter Ordnung zu beobachten. Die Steigungen der beiden Trendlinien $\partial\Delta H/\partial w$ (Abbildung 4.16) weisen daher Werte in derselben Größenordnung auf. Im Fall des amphotropen **QL38-6** fielen sie etwas geringer aus. Aufgrund der hohen Umwandlungsenthalpie von bis zu 2 J/g werden Umwandlungen zweiter Ordnung ($\Delta H = 0$) im Fall der lamellaren **G10** Phasen erst ab einem Lösemittelgehalt von ca. 21 wt-% erreicht. Im Fall des amphotropen **QL38-6** Reinstoffes ist die Umwandlungsenthalpie mit 1,2 J/g etwas geringer. Auch in diesem Fall wird beobachtet, dass das Formamid die Umwandlungsenthalpie verringert. Folglich wird auch die Umwandlungscharakteristik zweiter Ordnung ($\Delta H = 0$) bereits ab einem Formamidgehalt von 13 wt-% erreicht.

Damit bestätigen auch die DSC-Messungen den Trend, der bereits anhand von Schichtdicke und Tiltwinkel abgeleitet wurde. Nach diesem zeigt sich ein klarer Einfluss des Lösemittelgehaltes auf die L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlungscharakteristik. Im Fall des amphotropen **QL38-6** äußert sich der Einfluss des Formamids nicht ganz so stark auf $d(T)$, $\theta(T)$ und $\Delta H(T)$ wie im Falle der lyotropen **G10**-Phasen. Als Grund dafür sind zwei wesentliche Ursachen zu nennen: i) ein erhöhter Anteil an Lösemittel, der im Fall der **QL38-6**-Phasen in den Amphiphil-Doppelschichten gebunden ist, ii) die größere Umwandlungsenthalpie der **G10**-Phasen im Vergleich zum reinen **QL38-6**, wodurch die Unterschiede in der Umwandlungscharakteristik etwas deutlicher zum Vorschein treten.

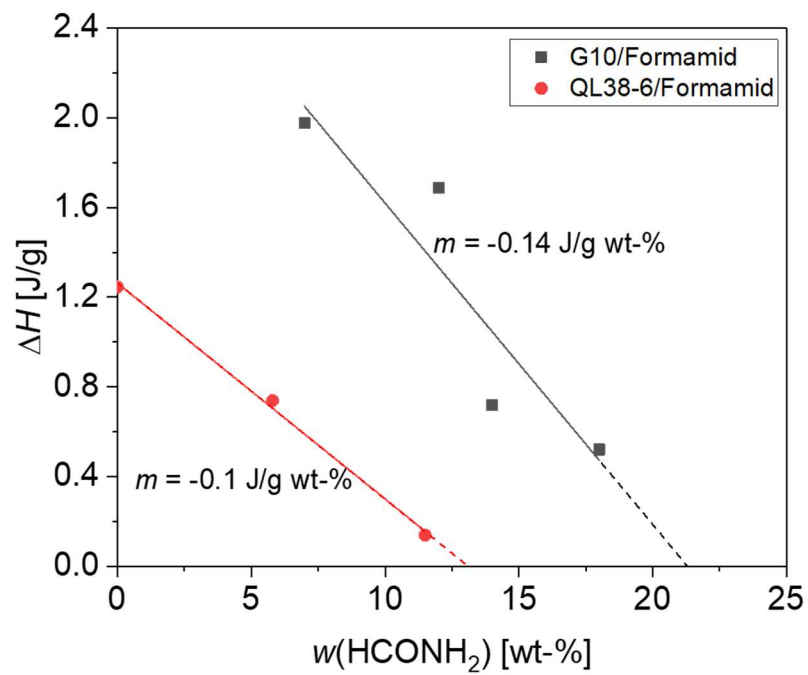


Abbildung 4.16: Latente Wärme am Phasenübergang, im Aufheizen aus lyo-SmC^{*}-/SmC^{*}-Phase, im Fall des lyotropen Referenzsystems (**G10**/Formamid)^[23] sowie des in dieser Arbeit untersuchten **QL38-6**/Formamid-Systems.

5 Teil B: Elektrokliner Effekt in chiralen L_{α}^* -Phasen

5.1 Landau-Theorie

Die grundsätzlichen Überlegungen aus Abschnitt 1.2 begründeten das Entstehen des elektroklinen Effektes. Die Symmetrie einer Phase lässt jedoch weder Aussagen über das Vorzeichen noch über die Stärke des elektroklinen Effektes zu. Um den fundamentalen Zusammenhang zwischen molekularer Chiralität und Polarisation in der Nähe der SmA^* - SmC^* -Umwandlung quantitativ beschreiben zu können, bediente sich R. B. Meyer der Landau-Theorie.^[89] Gemäß dieser können Phasenumwandlungen durch eine Reihenentwicklung der Freien Enthalpiedichte (g) nach dem charakteristischen Ordnungsparameter (für SmC^* -Phasen vereinfacht der Neigungswinkel θ) beschrieben werden. In Abwesenheit eines externen Feldes unterscheiden sich die Neigungsrichtungen der SmC^* -Phase ($\pm\theta$) nicht in deren Energie. Es handelt sich also um eine symmetrische Problemstellung ($g(+\theta) = g(-\theta)$), bei der alle ungeraden Entwicklungsterme vernachlässigt werden können:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 \dots \quad (5-1)$$

α , b und c stellen dabei die semiempirischen Entwicklungskoeffizienten der Reihenentwicklung dar. Der Zustand bzw. Ordnungsparameter des System im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch das Minimum der Funktion $g(\theta)$ bei der jeweiligen

Die Darstellung in diesem Kapitel ist in wesentlichen Teilen angelehnt an die Publikation:

M. D. Harjung and F. Giesselmann, „Electroclinic effect in the chiral lamellar α phase of a lyotropic liquid crystal”, *Physical Review E*, 97, 032705, 2018. Reproduced from Ref. 92 with permission from the American Physical Society.

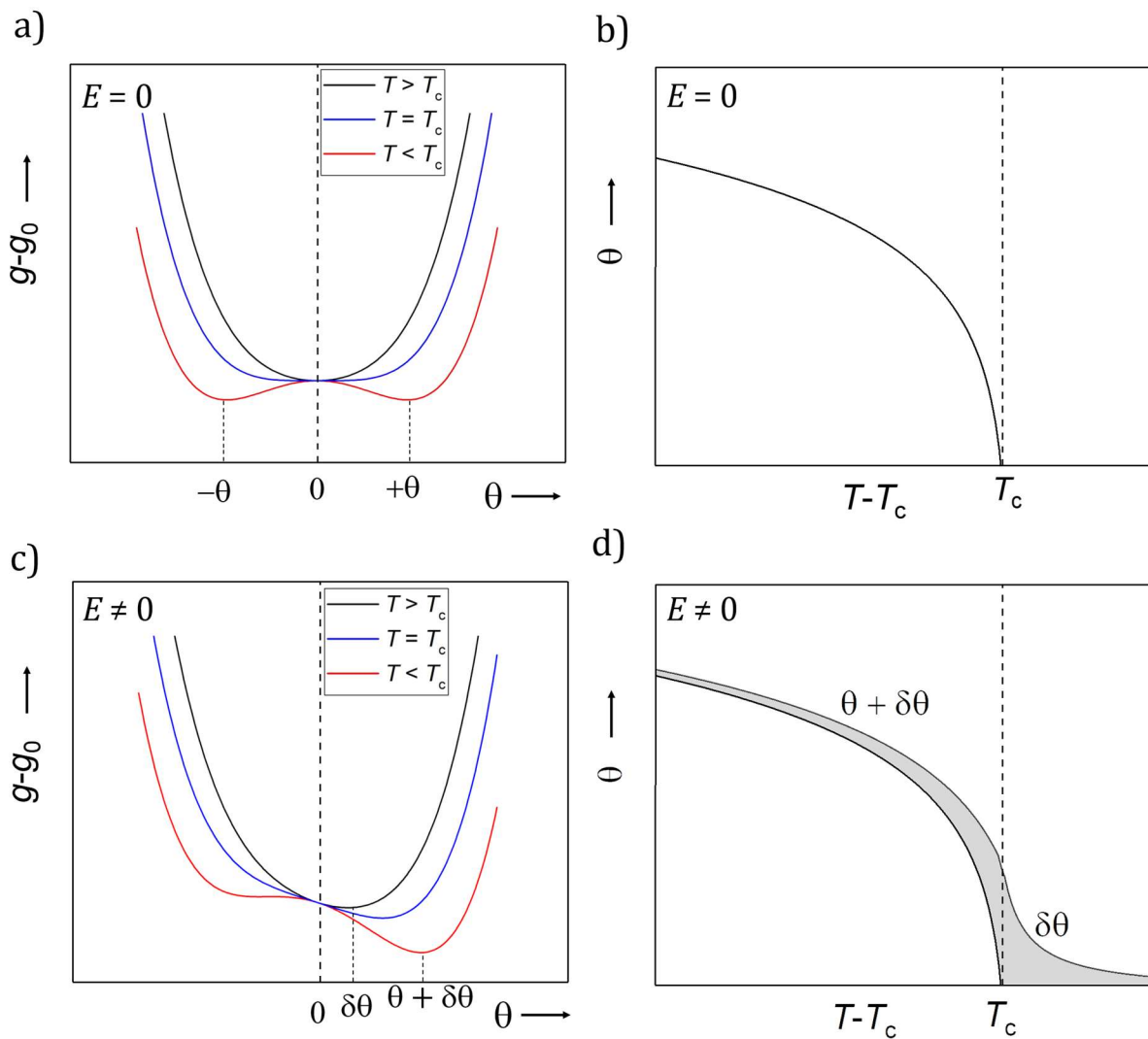


Abbildung 5.1: a) Freie Enthalpiedichte ($g - g_0$) als Funktion des Tiltwinkels θ . b) Wird die Freie Enthalpiedichte für $T > T_c$ minimiert, so resultiert in Abwesenheit des elektrischen Feldes keine Neigung des Direktors ($\theta = 0$). Erst beim Übergang in die SmC*-Phase ($T < T_c$) neigt sich der Direktor. c) Freie Enthalpiedichte $g - g_0$ im elektrischen Feld, wobei in SmA*- ($T > T_c$) und SmC*-Phase ($T < T_c$) ein feldinduziertes Neigen des Direktors beobachtet wird. d) Spontaner (θ) und feldinduzierter ($\delta\theta$) (schraffierter Bereich) Anteil elektroklinen Direktors in SmA*- und SmC*-Phase.

Temperatur T beschrieben. Für α , b und $c > 0$, und in Abwesenheit eines elektrischen Feldes, weist $g(\theta)$ für $T > T_c$ lediglich ein Minimum bei $\theta = 0$ auf (Abbildung 5.1 a). Dieser Fall entspricht der stabilen SmA*-Phase bei $T > T_c$.

Für Temperaturen $T < T_c$ jedoch wechselt der quadratische Term sein Vorzeichen in Gleichung 5-1. Hierdurch weist $g(\theta)$ symmetrische Minima bei $\pm\theta$ auf (vgl. Abbildung 5.1 a), die die Stabilität der SmC*-Phase bei $T < T_c$ repräsentieren. Bei der Umwandlungstemperatur T_c sind beide Phasen, SmA* und SmC*, ununterscheidbar. Wird $g(\theta)$ für alle Temperaturen T minimiert, so erklärt sich der in Abbildung 5.1 gezeigte Verlauf $\theta(T)$ für eine SmA*-SmC*-Umwandlung zweiter Ordnung.

In Abwesenheit eines elektrischen Feldes $E > 0$ ist zusätzlich die lineare Kopplung zwischen der elektrischen Polarisation (P) der Phase und dem elektrischen Feld E zu berücksichtigen:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - PE \dots \quad (5-2)$$

Aufgrund der linearen Kopplung zwischen Polarisation und Direktorneigungswinkel $P = \chi_0 \varepsilon_0 C \theta$ [89] erhält man schließlich:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - \chi_0 \varepsilon_0 C \theta E \dots \quad (5-3)$$

und damit für $E \neq 0$ einen Zusatzterm, der aber linear von θ abhängt.

In Gegenwart eines elektrischen Feldes $E > 0$ wird die Spiegelsymmetrie der Funktion $g(\theta)$ durch den linearen Term gebrochen. Das Minimum für $T > T_c$ liegt nun nicht mehr exakt bei $\theta = 0$, sondern verschiebt sich zu $\delta\theta > 0$. Das bedeutet, dass durch das elektrische Feld in der SmA*-Phase ein kleiner Tiltwinkel $\delta\theta$ induziert wird – der elektrokline Effekt. Auch die Lage der Minima in der SmC*-Phase bei $T < T_c$ verschiebt sich durch das Feld. In Abbildung 5.1 d) ist der entsprechende Tiltwinkelverlauf $\theta(T)$ mit und ohne elektrisches Feld gezeigt.

Da der elektrokline Tiltwinkel $\delta\theta$ relativ klein ist und in der SmA*-Phase $\theta = \delta\theta$ gilt, vereinfacht sich die Landau-Entwicklung in Gleichung 5-4 zu:

$$g(T, E) = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c) (\delta\theta)^2 - \chi_0 \varepsilon_0 C E \delta\theta \quad (5-4)$$

wobei höhere Potenzen $(\delta\theta)^4$, $(\delta\theta)^6$, ... vernachlässigt werden. Die Minimierung von $g(T, E)$ nach $\delta\theta$ führt in der SmA*-Phase zu folgendem Zusammenhang:

$$\delta\theta = \frac{\chi_0 \varepsilon_0 C}{\alpha(T-T_c)} E = e_c E \quad (5-5)$$

mit dem elektroklinen Koeffizienten e_c :

$$e_c = \frac{\chi_0 \varepsilon_0 C}{\alpha(T-T_c)} \quad (5-6)$$

Dieser Formalismus beschreibt, über die qualitativen Symmetrieargumente hinaus, ebenso die Größe des elektroklinen Effektes. Anhand Gleichung 5-6 können drei Merkmale abgeleitet werden. Es handelt sich um einen linearen Effekt in E . Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit ist er oft nur nahe der Phasenumwandlung experimentell zu beobachten. Bei Annäherung an die kritische Phasenübergangstemperatur divergiert der elektroklin-induzierte Tiltwinkel gemäß eines Curie-Weiß-Verhaltens mit $(T - T_c)^{-1}$.^[90] Der bilineare Kopplungsparameter C stellt dabei eine chirale Größe dar, die den chiralen Charakter des elektroklinen Effektes widerspiegelt.^[91] C steigt also mit dem Enantiomerenüberschuss an und wechselt beim Übergang vom (R) zum (S) Enantiomer sein Vorzeichen.^[91] Im racemischen Fall (nicht chirale SmA-Phase) verschwindet der elektrokline Effekt. Es können daher drei essenzielle Eigenschaften benannt werden, die den elektroklinen Effekt charakterisieren:

- i) die chirale Natur des Effektes,
- ii) die lineare Feldkopplung und
- iii) eine Divergenz bei Annäherung an T_c .

5.2 Elektrooptische Untersuchungen

Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich mit der herausfordernden Aufgabe, den elektroklinen Effekt in einer lamellaren L_{α}^* -Phase nahe der L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung elektrooptisch zu belegen. Zunächst wird die verwendete Analysemethode erläutert, die zu dessen Nachweis führt. Im späteren Verlauf wird auf die Charakteristik des elektroklinen Effektes sowie dessen Konzentrationsabhängigkeit näher eingegangen.

Aufgrund der aus chiralen Amphiphilen zusammengesetzten Doppelschichten ist die lamellare Phase D_{∞} -symmetrisch, wodurch die lyotrope L_{α}^* -Phase keine Spiegelsymmetrie vorweist. Die oben genannten Symmetrie-Argument (der SmA* Phase) können in gleicher Weise auf die L_{α}^* -Phase angewandt werden. Somit sollte ein elektrokliner Effekt analog in Lösemittelbasierten chiral-lamellaren Phasen existieren.

Ein erstes Indiz, dass ein solcher Effekt in lamellaren Phasen existiert, lieferte die Beobachtung des piezoelektrischen Effektes einer SmA* Phase aus phospholipiden Doppelschichten.^[25,26] Nach aktuellem Wissensstand gibt es bisher jedoch immer noch keinen detaillierten Bericht, der einen elektroklinen Effekt chiraler lyotroper L_{α}^* -Phasen zweifelsfrei belegt.^[92] Eine Begründung hierfür ist sicherlich die hohe Elektrodenpolarisation von lyotropen Phasen, die das Anlegen von statischen oder elektrischen Feldern niedriger Frequenz erschwert. Ein anderer wichtiger Grund ist, dass das lyotrope Analogon zur thermotropischen SmC*-Phase bis zum Bericht von Bruckner *et al.* in 2013 unbekannt war.^[22,24]

Um den Effekt auch in Lösemittel-basierten Phasen nachzuweisen wurde zunächst das, in Abschnitt 1 und 4.1 erwähnte, chirale amphiphil **G10** verwendet. Es bildet die geneigte ferroelektrische lyo-SmC* Phase mit Wasser oder Formamiden in einem breiten Konzentrationsbereich. Als Folge des geringeren Dampfdruckes gestaltet sich die Probenpräparation mit Formamid als besonders erfolgsversprechend, weshalb in den folgenden Untersuchungen stets Formamid als Lösemittel verwendet wurde.^{vii} In früheren 2D-XRD^[22] und micro-Raman Experimenten^[24] wurde die synklin geneigte Struktur der lyo-SmC*-Phase

^{vii} Für einen detaillierteren Überblick über Phasendiagramm und Phaseneigenschaften von Amphiphil **G10** mit Formamid sei an dieser Stelle noch einmal auf Anhang A verwiesen.

bestätigt. Wie das Phasendiagramm in Abbildung A1 zeigt, wandelt sich hier die lyo-SmC*-Phase in einem breiten Konzentrationsbereich, in die nicht-geneigte L_{α}^* -Phase. Damit bietet sich die einmalige Möglichkeit, die Umwandlung beim Neigen der lyotropen lamellaren Phasen zu erforschen. Zur Durchführung elektrooptischer Messungen wurde ein elektrooptischer Aufbau erstellt, der die elektrooptische Stimulation des Direktors zwischen gekreuzten Polarisatoren ermöglichte. Sie wird im Folgenden detaillierter erläutert.

Ein direkter Nachweis des elektroklinen Effektes zwischen gekreuzten Polarisatoren kann nur erfolgen, wenn die Intensität des transmittierten Lichtes hinreichend groß ist. Eine möglichst genaue Messauflösung ist für das Gelingen des Nachweises essenziell. Nach Abschnitt 3.2 lässt sich die Intensität des transmittierten Lichtes durch die Ausrichtung der optischen Achse zwischen gekreuzten Polarisatoren beschreiben:

$$I(\varphi_0, \delta\theta) = \sin^2(2(\varphi_0 + \delta\theta)) \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta(\vartheta)}{2}\right) \quad (5-7)$$

φ_0 definiert die Ausrichtung der optischen Achse bezüglich des Polarisators (vgl. Kapitel 3.2.1) in Abwesenheit eines elektrischen Feldes ($E = 0$). Beim Anlegen des E-Feldes kommt es zur Auslenkung der optischen Achse aufgrund des feldinduzierten Beitrags zum Direktorneigungswinkel ($2(\varphi_0 \pm \delta\theta)$). Für Schaltprozesse in der Ebene von Polarisator und Analysator ($\vartheta = 0$; vgl. Abbildung 5.2 b) wird der Betrag von $\Delta(\vartheta) = 2\pi d_s/\lambda \cdot \Delta n(\vartheta)$ nicht vom Feld beeinflusst (T konstant). Damit erreicht die Sensitivität des verwendeten Aufbaus ($\partial I(\delta\theta)/\partial E$) sein Maximum für $\varphi_0 = \pi/8$, wie Abbildung 5.2 illustriert. Eine möglichst genaue Messung des elektroklinen Effektes muss also bei einem Winkel von $22,5^\circ$ erfolgen. Die Taylor-Entwicklung von $\sin^2(2(\varphi_0 + \delta\theta))$ um $\varphi_0 = \pi/8$ führt zu:

$$I(\delta\theta) = \left(\frac{1}{2} + \sqrt{2}\delta\theta + \dots\right) \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta(\vartheta)}{2}\right), \quad (5-8)$$

wobei $I_0 = \sin^2(\Delta(\vartheta)/2)$ der transmittierten Lichtintensität in Abwesenheit des E-Feldes entspricht. In erster Näherung ändert sich der elektrokline Effekt $\delta\theta$ um diesen Winkel ($\varphi_0 = \pi/8$) linear:

$$\delta\theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{I(\delta\theta)}{I_0} - 1 \right) \quad (5-9)$$

Aus der Intensität des transmittierten Lichtes kann so auf den induzierten Direktorneigungswinkel $\delta\theta$ geschlossen werden.

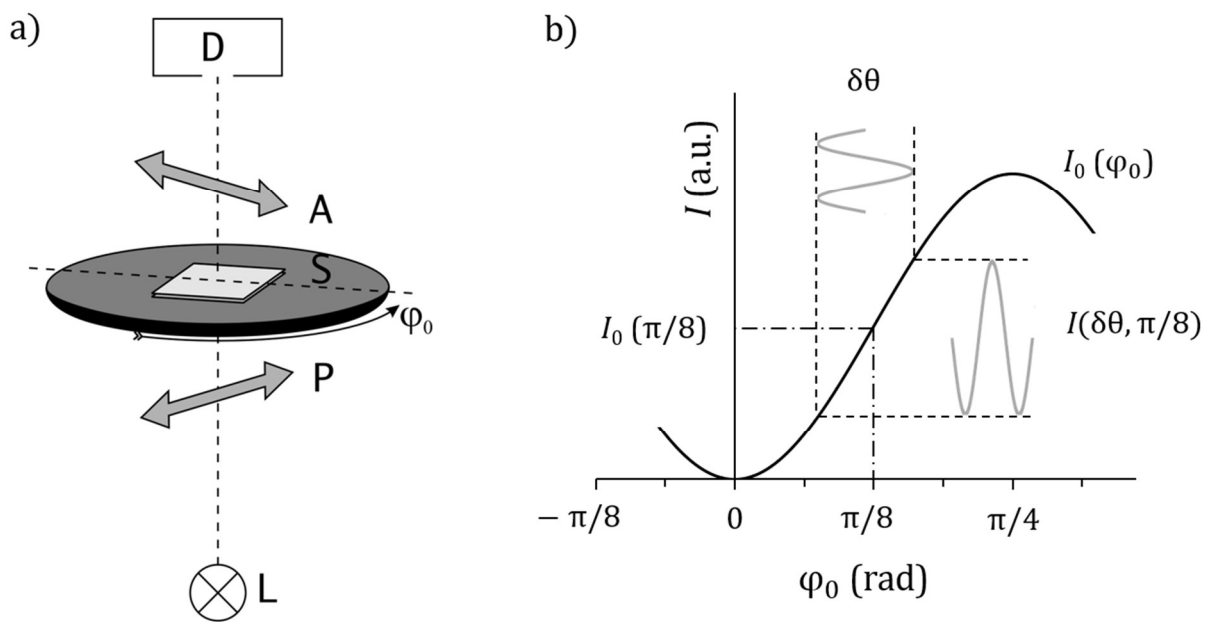


Abbildung 5.2: a) Schematische Darstellung des Strahlenganges im elektrooptischen Messaufbau, mit Lichtquelle (L), Polarisator (P), Probe (S), Analysator (A) und Detektor (D). b) Intensitätsprofil des transmittierten Lichtes zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Rotation des Proben-tisches um φ_0 . Schließen die optische Achse von Probe und Polarisator durch Rotation des Proben-tisches einen Winkel von $22,5^\circ$ ein ($I_0(\pi/8)$), so führt eine elektroklino Änderung des Direktorneigungswinkels ($\delta\theta$) zu einer maximalen Intensitätsänderung ($\partial I(\delta\theta)/\partial E$).

5.3 Experimenteller Nachweis

Für eine elektrooptische Analyse des elektroklinen Effektes wurde, aufgrund der niedrigeren Umwandlungstemperaturen, zunächst das **G10**/Formamid-System ausgewählt. Damit sollte ein erster experimenteller Nachweis erfolgen, welcher in diesem Kapitel erläutert wird. Eine binäre Mischung aus **G10** und 23 wt-% hochreinem Formamid wurde erstellt und in die 1,6 μm dicken Messzellen gefüllt. Die verwendeten Probenzellen (siehe Abschnitt 3.1.2) besaßen einen transparenten ITO Elektroden und eine geriebene Nylon-Beschichtung, wodurch die planare Ausrichtung der lamellaren L_{α}^* -Phasen in der sog. „bookshelf“-Konfiguration erzielt wurde (siehe polarisationsmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 5.3 a). Beim Übergang in die geneigte lyo-SmC* Phase bildete sich eine „Chevron“-artige Schichtstruktur mit „Zick-zack“-Defekten^[93-97] (siehe Abbildung 5.3 b).

Die Probenzelle wurde im Heiztisch des Polarisationsmikroskops mit einer elektrischen Spannungsquelle verbunden, die es ermöglichte, unterschiedliche Spannungsprofile an

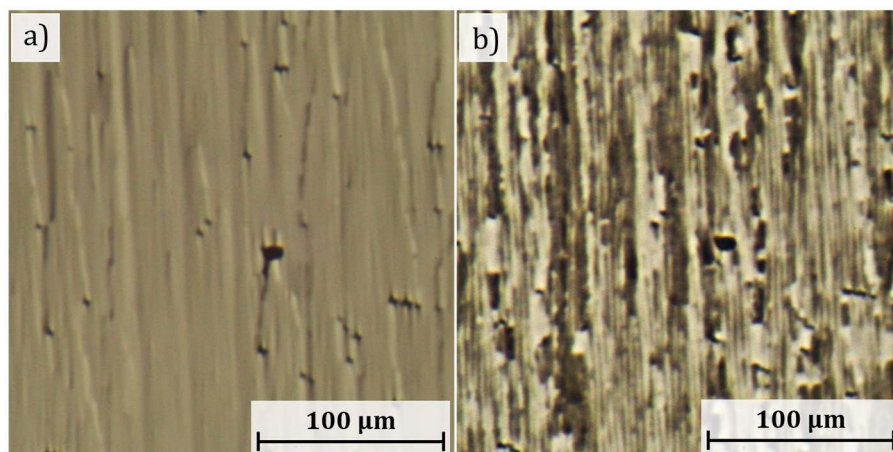


Abbildung 5.3: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der planar orientierten Probe aus **G10** mit 23 wt-% Formamid in der sog. „bookshelf“-Konfiguration der lamellaren L_{α}^* -Phasen bei 15 °C. b) Domänentextur der ferroelektrischen lyo-SmC*-Phase bei 10 °C ($T_{AC} = 13,5$ °C).

die Probenzelle anzulegen. Die Detektion des transmittierten Lichtes zwischen gekreuzten Polarisatoren erfolgte mit einer Photodiode. Elektrisches Heizen gegen Flüssigstickstoff-Kühlung gewährleistete die gezielte Temperaturkontrolle, auch unter Raumtemperatur.

Um eine maximale Amplitude der elektrooptisch erzeugten Transmission zu erhalten, wurde - wie eben beschrieben - die Probenzelle so ausgerichtet, dass die optische Probenachse (bzw. dessen Direktor) einen Winkel von 22.5° mit Polarisator-Ausrichtung einschloss. Führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zum Ausrichten der optischen Achse, so kann dieses Verhalten anhand des transmittierten Lichtes zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden.

Die für die folgenden Untersuchungen verwendete planar orientierte Probe (**G10** mit 23 wt-% Formamid) zeigte eine L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlung bei 13.5°C . Wie in Abbildung 5.3 gezeigt, geht bei dieser die einheitlich planare Ausrichtung der L_α^* -Phase durch die Bildung definierter ferroelektrischer Domänen in die lyo-SmC*-Phase über. Vorangegangene Untersuchungen der lyo-SmC*-Phase (vgl. Anhang A) zeigten, dass bei diesem Lösemittelgehalt ein kontinuierlicher Anstieg des Direktorneigungswinkels zu beobachten war, welcher auf eine Umwandlung zweiter Ordnung schließen ließ.

In der L_α^* -Phase, bei Temperaturen leicht über der Umwandlungstemperatur, erzeugte das Anlegen eines elektrischen Feldes, entlang der lamellaren Schichten der L_α^* -Phase, eine elektrooptische Modulation des transmittierten Lichtes, was Abbildung 5.4 illustriert. Im Gegensatz zum ferroelektrischen Schalten der lyo-SmC*-Phase, war der besonders schnelle elektrokline Effekt (lamellare L_α^* -Phase) in der Lage, dem angelegten 400-Hz-Wechselfeld zu folgen. Analog zu seinem thermotropen Pendant, das aufgrund seines besonders schnellen Schaltverhaltens im Sub-Mikrosekundenbereich großes wissenschaftliches und technologisches Interesse hervorrief.

Beim elektroklinen Effekt lamellarer L_α^* -Phasen handelte es sich somit um einen elektrooptischen Prozess, der nur in der Nähe der Phasenumwandlung auftrat und sich klar vom ferroelektrischen Schalten der lyo-SmC*-Phase abgrenzen ließ. Die Amplitude des transmittierten Lichtes fiel aufgrund der kleinen Winkel von $\delta\theta$ erwartungsgemäß gering aus. Die leichte Abnahme des elektrooptischen Signals über der Zeit stellte jedoch eine unerwartete Abweichung von einer linearen Feldabhängigkeit dar, wie sie gemäß Gl. 5-5 erwartet wird. Daher ist eine etwas detailliertere Betrachtung dieses Verhaltens notwendig.

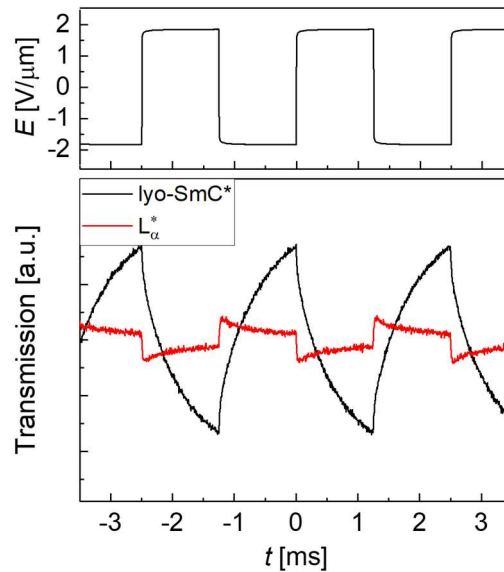


Abbildung 5.4: Elektrooptisches Schaltverhalten einer binären Mischung aus **G10** und 23 wt-% Formamid in der ferroelektrischen lyo-SmC*-Phase sowie in der paraelektrischen L_{α}^* -Phase beim Anlegen eines Wechselfeldes mit einer Amplitude von $1,9 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Eine direkte Gegenüberstellung mit dem elektroklinen Effekt einer thermotropen SmA*-Phase (Felix 4851/050, Clariant) vergleicht das Verhalten der lyotropen L_{α}^* -Phase mit der einer thermotropen Referenz bei Variation des angelegten E-Feldes.

Wird für die folgenden Betrachtungen angenommen, dass es sich tatsächlich um den elektroklinen Effekt der lyotropen Phase handelt, so lässt sich die transmittierte Lichtintensität $I(t)$, gemäß Gl. 3-4, in einen zeitabhängigen Direktorneigungswinkel $\delta\theta(t)$ überführen.^[92] Abbildung 5.5 zeigt, wie sich der induzierte Tiltwinkel der lyotropen Phase und der thermotropen Referenz beim Anlegen verschiedener Wechselfelder unterscheidet. Zwar fiel der elektrokline Effekt der lyotropen Phasen beim angelegten Feld etwas geringer aus als im thermotropen Fall, dennoch zeigte sich bei linearer oder harmonischer Feldmodulation ein analoges Verhalten in derselben Größenordnung des thermotropen Materials. Eine Abweichung vom linearen Verhalten in E zeigte die lyotrope Phase am

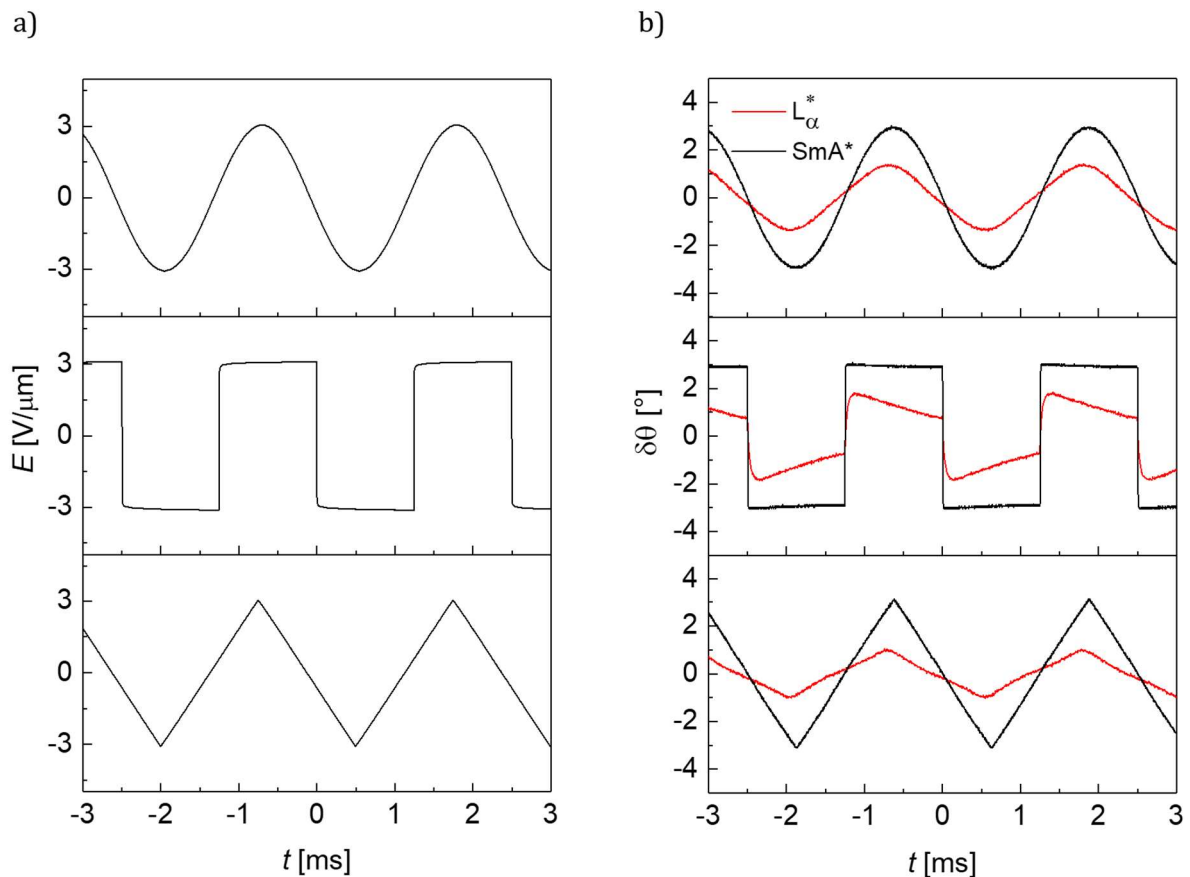


Abbildung 5.5: Vergleich des elektrooptischen Schaltverhaltens einer lyotropen L_α^* -Phase sowie einer thermotropen SmA^* -Phase im elektrischen Feld: a) Variation des angelegten elektrischen Wechselfeldes; b) daraus hervorgehender induzierter Direktorneigungswinkel.

deutlichsten in Gegenwart des elektrischen Rechteckfeldes. Hier offenbarte sich ein Relaxationsverhalten des zeitlichen Tiltwinkelverlaufes ($\theta(t)$), während es im thermotropen Fall weitgehend konstant blieb.

Aus experimenteller Sicht führt eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Lösemittels zu einem großen Unterschied zwischen thermotropen und lyotropen Materialien. Durch die Verwendung eines polar-protischen Lösemittels, als essenziellen Bestandteil der lyotropen Phase, können ionische Verunreinigungen oft nicht hinreichend vermieden werden. Durch die Mobilität der Ionen führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zur Bildung ionischer Doppelschichten an der Grenzfläche zwischen Elektrode und flüssigkristallinem Elektrolyt. Die Doppelschichten schirmen das externe E-Feld ab und reduzieren so das

effektiv wirksame E-Feld im Inneren der Flüssigkristallphase. Anders als in idealisierten Dielektrika fällt das elektrische Potenzial durch das Abschirmen der Doppelschichten in der Probenzelle stark zur Mitte der Probe hin ab. Wie die schematische Darstellung in Abbildung 5.6 b) illustriert, wirkt sich die Gegenwart der ionischen Doppelschichten in einem statischen Feld auf das elektrische Potenzial entlang der Probenzelle aus. Um eine möglichst geringe Abschirmung des elektroklinen Effektes zu erzielen ist die Reinheit des Lösemittels Formamid ein technisch essenziell wichtiger Aspekt. Obwohl der Ionengehalt des Lösemittels Formamid durch die Aufreinigung stark reduziert wurde (siehe Kapitel 3.1), zeigte die Restleitfähigkeit von ca. $6 \mu\text{S}/\text{cm}$, dass nicht alle ionischen Verunreinigungen aus dem Lösemittel entfernt werden konnten. Durch die zügige Verwendung der lyotropen Proben nach deren Erstellung wurde ebenfalls gewährleistet, eine erneute Bildung von Ionen durch die Hydrolyse von Formamid mit Feuchtigkeit^[27,28] weitgehend gering zu halten. Im elektrischen Wechselfeld hängt das Ausmaß der Abschirmung zudem

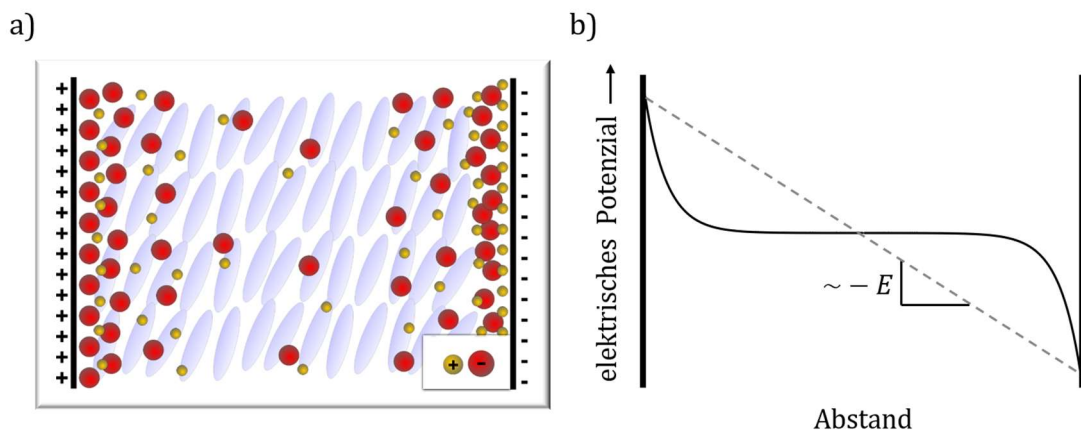


Abbildung 5.6: a) Schematische Darstellung von ionischen Doppelschichten aus Anionen und Kationen in einem Plattenkondensator. Neben einer starren Helmholtzschicht direkt an der Elektrodenfläche ist darüber hinaus eine diffuse Doppelschicht erkennbar, welche zur Mitte der Probe abnimmt. b) Die Darstellung eines idealen Dielektrikums (gestrichelt) zeigt eine lineare Abnahme des elektrischen Potentials über dem Abstand der Elektroden. Das elektrische Feld stellt die Ableitung des elektrischen Potentials nach dem Abstand dar und nimmt in Gegenwart elektrochemischer Doppelschichten stark zur Mitte der Probe hin ab.

von der Kinetik ab, nach der die Bildung der Doppelschichten einer Feldinversion folgt. Abhängig von der Geschwindigkeit von elektroklinem Effekt und der Abschirmungskinetik, ist im Inneren der Zelle immer nur ein Teil des angelegten Feldes wirksam (vgl. Abbildung 5.6), was sich am zeitabhängigen Verlauf des induzierten Neigungswinkels verfolgen lässt. Führt die Abschirmung effektiv zu einem reduzierten Feld, so fällt der lineare elektrokline Effekt zwangsläufig geringer aus. Die elektrooptische Messung zeigt folglich eine Überlagerung beider Prozesse. Dieses Verhalten wird gleichermaßen durch den Vergleich von $\delta\theta$ in der Frequenzdomäne deutlich.^[92]

Beim Anlegen harmonischer Wechselfelder fällt der elektrokline Effekt oberhalb der Schaltzeit zunehmend aus. Idealisiert resultiert dabei für thermotrope Materialien ein Cole-Cole-Relaxationsverhalten:^[98]

$$\delta\theta^*(\omega) = \frac{\delta\theta_{\max}}{1+(i\omega\tau)^{a_{cc}}}, \quad (5-10)$$

mit maximal induzierbarem Direktorneigungswinkel $\delta\theta_{\max}$, der Relaxationszeit τ und der Phasenumwandlungstemperatur T_{AC} . Der Exponent a_{cc} erlaubt eine symmetrische Verbreiterung des Relaxationsverhaltens für Werte $a_{cc} < 1$. In Abwesenheit von Abschirmungsprozessen folgt der Realteil $\delta\theta(\omega)$ über $\ln(\omega)$ einer Stufenfunktion, wie im Fall der thermotropen SmA*-Phase zu beobachten (siehe Abbildung 5.7). Tabelle 5.1 zeigt die durch Kurvenanpassung erhaltenen Relaxationszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Verlangsamung von τ zeigte das typische „softmode“-Verhalten bei Annäherung an die kritische Phasenumwandlung von SmA*-Phase und lyotropen L_{α}^* -Phase. In der lyotropen Phase zeichnete sich ein Verhalten ab, das von der Cole-Cole-Charakteristik abwich und den induzierten Neigungswinkel für kleine Frequenzen reduzierte. Es muss also ein weiterer Prozess existieren, der etwa eine Größenordnung langsamer ist als der elektrokline Effekt selbst und $\delta\theta$ für niedrige Frequenzen beeinträchtigt. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit liegt es nahe, dass es sich hierbei um die Bildung der elektrolytischen Doppelschichten handelt. Auch elektrooptische Schaltprozesse thermotroper Nematiten^[99-104] oder SmC*-Phasen^[105-109] werden durch Abschirmungseffekte ionischer Verunreinigungen überlagert. Bei hochreinen thermotropen Materialien, wie dem verwendeten Felix 4851/050 aus Abbildung 5.5 und Abbildung 5.7 die Abschirmung jedoch vernachlässigbar gering. Im Fall der lyotropen Phase sind elektrische Leitfähigkeit und

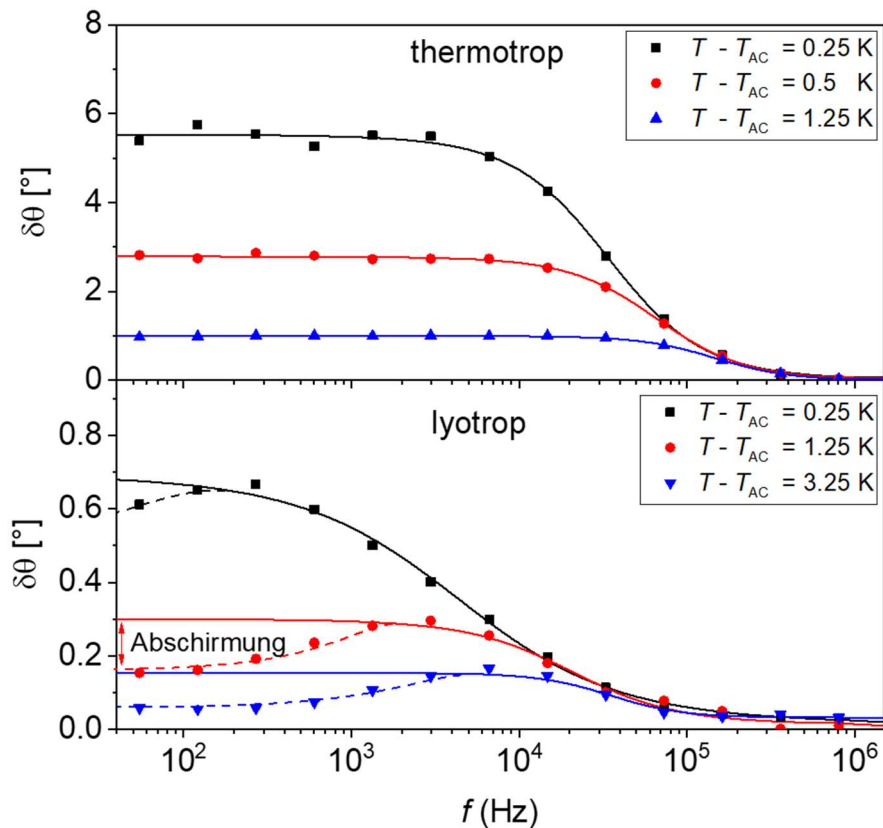


Abbildung 5.7: Frequenzabhängige Messungen der ECE in der thermotropen SmA*-Phase von Felix 4851/050 sowie in der lyotropen L_{α}^* -Phase aus **G10** mit 23 wt-% Formamid. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes ($2 \text{ V}/\mu\text{m}$; $5 - 10^6 \text{ Hz}$) zeigt sich im thermotropen Fall ein Cole-Cole-Relaxationsverhalten des elektroklinen Effektes. Im lyotropen Fall reduzieren Abschirmungseffekte den elektroklinen Effekt bei niedrigen Frequenzen.

Ionenkonzentration durch die Anwesenheit des polar-protischen Lösemittels höher. Obwohl das verwendete Formamid intensiv gereinigt wurde, sind Restmengen an ionischen Verunreinigungen durch die Hydrolyse von Formamid mit Feuchtigkeit unvermeidlich.^[27,28] Als Folge der Leitfähigkeit war das Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes von einigen Volt pro Mikrometer bereits nach wenigen Minuten mit dem elektrochemischen Zersetzen der Probe verbunden. Anhand dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass die Abschirmungseffekte auf die ionischen Verunreinigungen zurückgehen.

Tabelle 5.1: Kurvenanpassungsparameter des frequenzabhängigen elektroklinen Tiltwinkels, welcher in thermotroper SmA*-Phase (Felix 4851/050) sowie der lyotropen L $_{\alpha}$ *-Phase (G10 mit 23 wt-% Formamid) durch Kurvenanpassung des Cole-Cole-Relaxationsverhaltens bestimmt wurde.

	$T - T_{AC}$ [K]	$\delta\theta$ [°]	τ [μ s]	a_{cc}
thermotrop	0,25	5,5	4,17	0,88
	0,50	2,8	2,42	0,92
	1,25	1,0	1,08	0,99
lyotrop	0,25	0,7	36,6	0,67
	1,25	0,3	7,69	0,84
	3,25	0,1	4,58	1,00

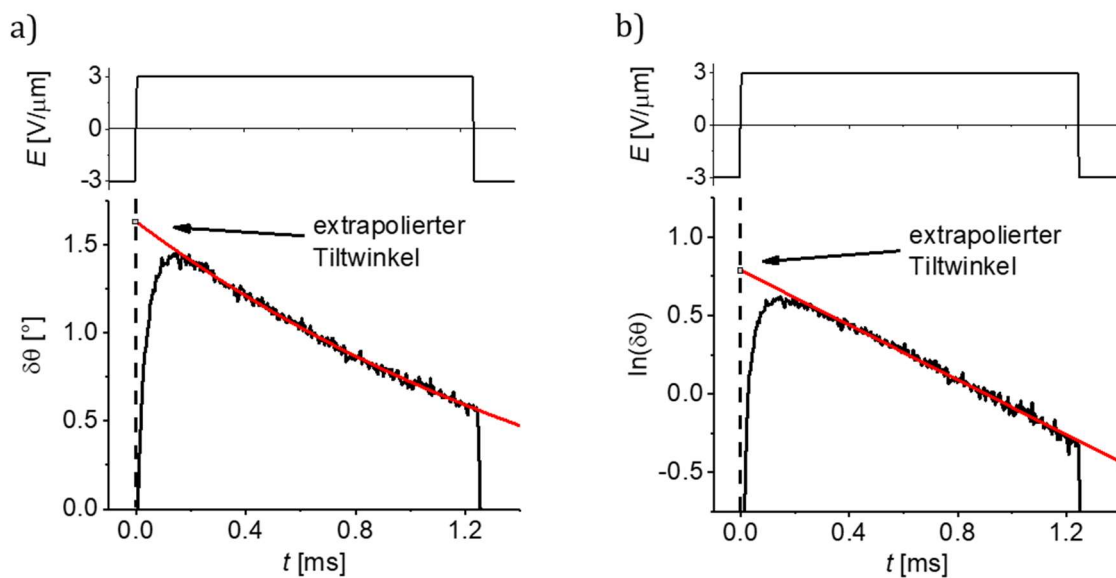


Abbildung 5.8: a) Exemplarische Darstellung der exponentiellen Abnahme des elektroklinen Effektes in Abhängigkeit der Zeit. b) Logarithmische Auftragung des induzierten Direktorneigungswinkels, welcher ein lineares Verhalten über ein breites Zeitintervall zeigt. Durch Extrapolation des induzierten Direktorneigungswinkels kann ein korrigierter Wert berechnet werden, um den Einfluss der Abschirmproblematik zu minimieren.

Ein vergleichsweise großer elektrokliner Effekt war also nur aufgrund der vergleichsweise langsamen Relaxationszeit des Abschirmungsprozesses experimentell zu beobachten.^[92] In diesem Fall kann die Größe des elektroklinen Effekts als ein Maß für das effektive Feld innerhalb der Probenzelle verstanden werden. Der zeitliche Abfall spiegelte somit die Dynamik der Doppelschichtbildung in der Zeitdomäne wieder. Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, folgt die fortschreitende Relaxation des Tiltwinkels $\delta\theta(t)$ im elektrischen Rechteckfeld einem monoexponentiellen Geschwindigkeitsgesetz.^[92] Die Extrapolation von $\delta\theta(t)$ zum Zeitpunkt der Feldumkehr ermöglichte es, den tatsächlichen Neigungswinkel $\delta\theta$ durch einfache Korrektur zu berechnen. Er entspricht also dem Wert von $\delta\theta$, der ohne Abschirmungseffekte der Ionen zu erwarten wäre. Basierend auf dieser simplen Extrapolation wurden alle folgenden Messwerte für $\delta\theta$ bestimmt.

Um die Relevanz des Ionengehaltes für den elektroklinen Effekt nochmals zu belegen, wurde die Anzahl der Ionen in der L_{α}^* -Phase sukzessiv erhöht. Dazu wurde das gereinigte

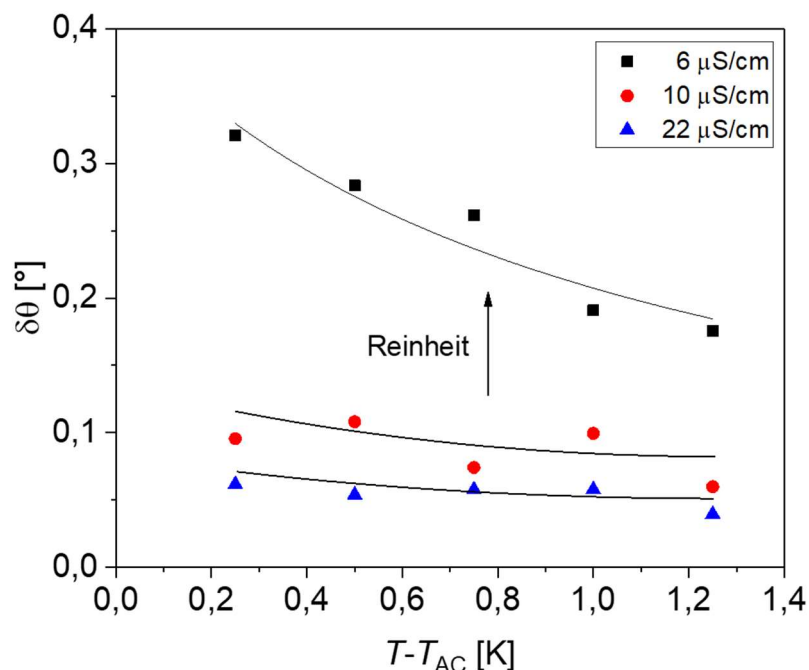


Abbildung 5.9: Auftragung des extrapolierten Direktorneigungswinkel dreier verschiedener **G10**/Formamid-Mischungen mit zunehmendem Ionengehalt. Die mit einer Stabelektrode gemessene Leitfähigkeit des verunreinigten Formamids nahm dabei von 6 auf 22 $\mu\text{S/cm}$ zu. Wodurch der elektrokline Effekt der daraus erzeugten Phasen stark beeinträchtigt wurde.

Formamid mit geringen Mengen des unbehandelten Formamids (Sigma Aldrich, 99,5 %) vermischt, was zu einem steigenden Ionengehalt der Elektrolytlösung führte. Die spezifische Leitfähigkeit des Formamids (gemessen vor der Zugabe des Amphiphils) diente als qualitatives Maß des steigenden Ionengehalts. Wie erwartet, hatte die Reinheit des Lösemittels beträchtlichen Einfluss auf die Größe des elektrooptisch bestimmten feldinduzierten Neigungswinkels. Abbildung 5.9 zeigt die extrapolierten Direktorneigungswinkel von drei lyotropen L_{α}^* -Phasen mit konstantem Formamidgehalt (18 wt-%) oberhalb des L_{α}^* -lyo-SmC*-Übergangs. Bereits eine geringe Verunreinigung durch die Ionen des unbehandelten Formamids (rote und blaue Punkte) hatte signifikante Auswirkungen auf den elektrooptisch gemessenen elektroklinen Effekt zur Folge. Bei einem hohen Ionengehalt näherte sich der elektrokline Effekt der Nachweisgrenze des verwendeten elektrooptischen Messaufbaus. Diese Tatsache machte nochmals deutlich, wie sehr die Reinheit des Lösemittels die Größe des gemessenen Neigungswinkels dominierte. Nachdem die Auswirkungen des Lösemittels auf den elektroklinen Effekt aufgezeigt wurden, beschäftigt sich der nächste Abschnitt mit der Charakteristik des elektroklinen Effektes.

5.4 Eigenschaften

Die wesentlichen Eigenschaften des elektroklinen Effektes sind seine chirale Natur, die lineare Feldabhängigkeit und dessen kritische Divergenz bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur $(T - T_c)^{-1}$. Dieses Verhalten soll im folgenden Abschnitt exemplarisch anhand einer L_α^* -Phase mit 23 wt-% (**G10**/Formamid) und Umwandlungscharakteristik zweiter Ordnung gezeigt werden, um die Existenz des elektroklinen Effektes in lyotrop-lamellaren Phasen zu belegen.

5.4.1 Chirale Natur

Ein starkes Indiz für die Gegenwart eines elektroklinen Effektes war das polare elektrooptische Schaltverhalten der chiralen L_α^* -Phase. Zunächst soll gezeigt werden, dass der elektrooptische Prozess tatsächlich auf die Chiralität der Phase zurückzuführen ist, also nur im Fall einer chiralen L_α^* -Phase vorliegt. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde das chirale Amphiphil **G10** durch dessen racemische Mischung ersetzt und verglichen, ob das polare elektrooptische Schalten auch in der nicht-chiralen L_α -Phase vorhanden war. Abbildung 5.10 a) illustriert eindrucksvoll, dass der elektrokline Effekt nur im Fall chiraler Phasen auftritt. Der umgekehrte Beweis ist in Abbildung 5.10 b) zu sehen. Hierbei wurde die nicht-chirale L_α -Wirtsphase der racemischen Mischung mit unterschiedlichen chiralen Dotierstoffen versetzt. Durch Zugabe chiraler Bestandteile zur nicht-chiralen Wirtsphase fand ebenfalls eine Symmetriebrechung statt, welche im elektrischen Feld das Ausbilden der polaren C_2 -Achse ermöglichte. Auffällig war, dass die Art der Dotierstoffe signifikanten Einfluss auf die Größe des elektroklinen Effektes hatte. So zeigten nur Dotierstoffe mit mesogenem Charakter einen starken elektroklinen Effekt, unabhängig von der Lage des chiralen Zentrums (**QL36-6**: mesogenes Amphiphil mit chiraler Kopfgruppe; **WL50**: mesogenes Amphiphil mit chiraler Endkette; **DA7**: thermotropes Mesogen).

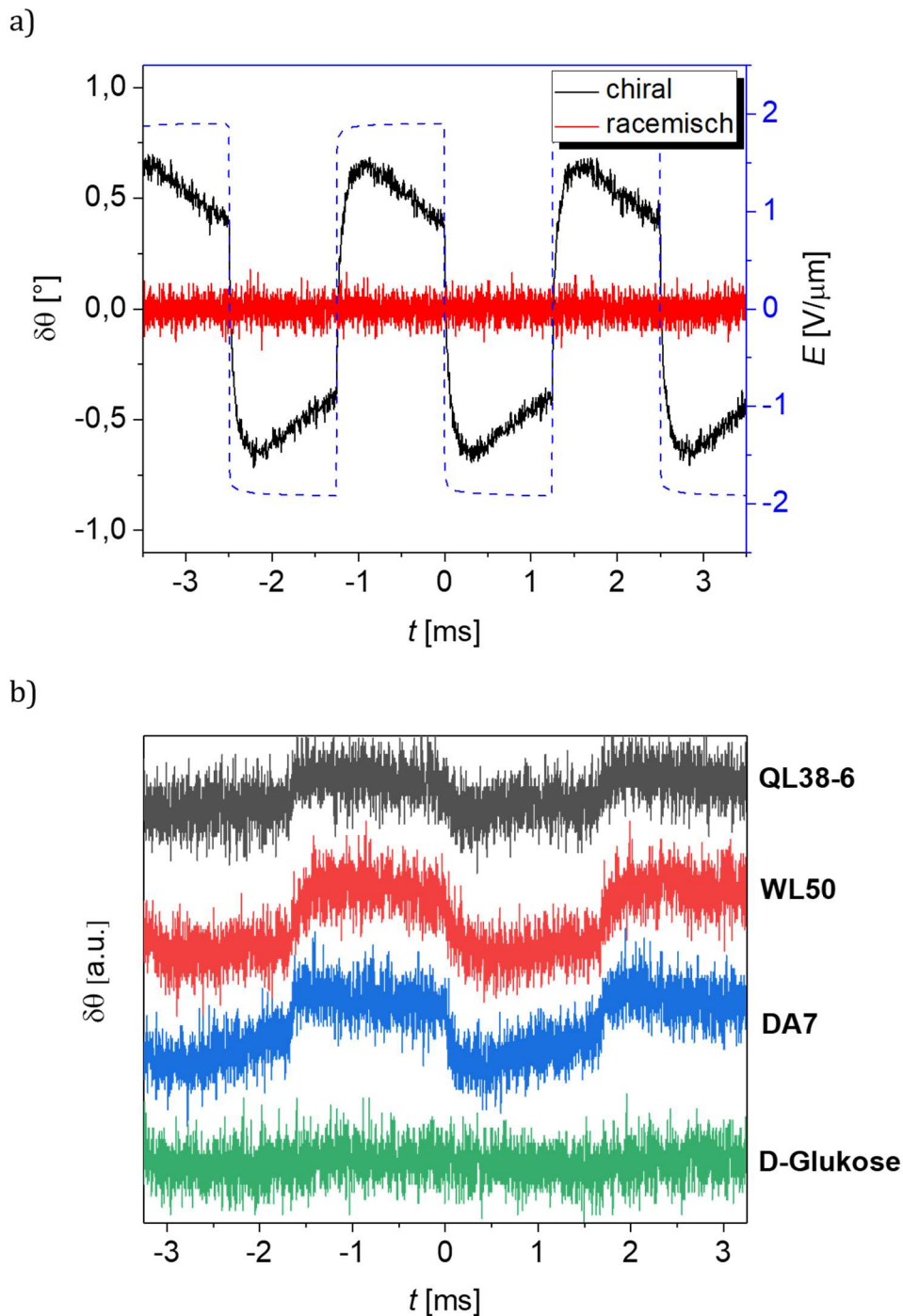


Abbildung 5.10: a) Elektrokliner Effekt einer chiralen Phase aus Amphiphil **G10** mit 23 wt-% Formamid sowie einer nicht-chiralen Phase der racemischen Mischung bei identischem Formamidgehalt. Während das angelegte E-Feld von $1,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ in der chiralen Phase einen beträchtlichen Direktorneigungswinkel induziert, lässt sich in der nicht-chiralen Phase des Racemats kein elektrooptisches Schalten hervorrufen. b) Durch Zugabe mesogener Dotierstoffe konnte das elektrooptische Schaltverhalten wieder hergestellt werden.

Lediglich D-Glukose, die sich aufgrund des polaren Charakters in der Lösemittel-Sub-Schicht aufhielt, zeigte einen vernachlässigbar kleinen elektroklinen Effekt. Dieses Verhalten deckte sich mit den Beobachtungen beim Dotieren thermotroper SmC-Phasen. Die induzierte Polarisation bzw. der damit verbundene elektrokline Neigungswinkel hing daher maßgeblich von der komplexen Interaktion der chiralen Bestandteile mit der umgebenden Wirtsphase ab, welche erst durch die bevorzugte Ausrichtung der molekularen Querdipolmomente entlang der C_2 -Achse zur deren Polarisation beitragen.^[110-112]

5.4.2 Feldabhängigkeit

Um die lineare Feldabhängigkeit nachzuweisen, kann die Amplitude des angelegten Feldes kontinuierlich erhöht werden, wobei die Größe des elektroklinen Effektes entsprechend zunehmen muss. Bei einer festen Temperatur von 0,5 K oberhalb der Umwandlungstemperatur wurde ein 400-Hz-Rechteckfeld angelegt, dessen Amplitude kontinuierlich von 0,3 auf 3,1 V/ μm gesteigert wurde. Höhere Feldstärken führten zur Zersetzung der Probe ab etwa 3,5 V/ μm . Auf Basis der in Abschnitt 5.3 gezeigten Extrapolation des zeitabhängigen Neigungswinkels $\delta\theta(t)$ resultierten korrigierte Werte des elektroklinen Effektes. Die elektrooptisch gemessenen Neigungswinkel erreichten Werte von bis zu 2° und lagen damit in derselben Größenordnung wie die konventioneller thermotroper Materialien. Durch Auftragung der korrigierten Neigungswinkel gegen das elektrische Feld kann deren linearer Zusammenhang gezeigt werden. Abbildung 5.11 b) beweist, dass der elektrokline Effekt oberhalb eines Schwellwertes von ca. 1,5 V/ μm linear mit der Feldstärke ansteigt.

Zwar ist die Linearität von $\delta\theta(E)$ ein klares Anzeichen für den elektroklinen Effekt, das Auftreten eines Schwellwertes bei kleinen Feldern steht dieser Tatsache jedoch entgegen. Es wird angenommen, dass die Abweichung von einem idealisierten Verhalten ebenfalls auf die ionischen Verunreinigungen und deren Dynamik bei der Bildung elektrolytischer Doppelschichten zurückzuführen ist. Die Bildung der Doppelschichten bei abrupter Feldumkehr stellt einen komplexen elektrochemischen Prozess dar, dessen Dynamik durch das oben beschriebene vereinfachte Extrapolationsverfahren nicht vollständig beschrieben wird, was das scheinbare Schwellenverhalten aus Abbildung 5.11 b) erklären kann.^[92]

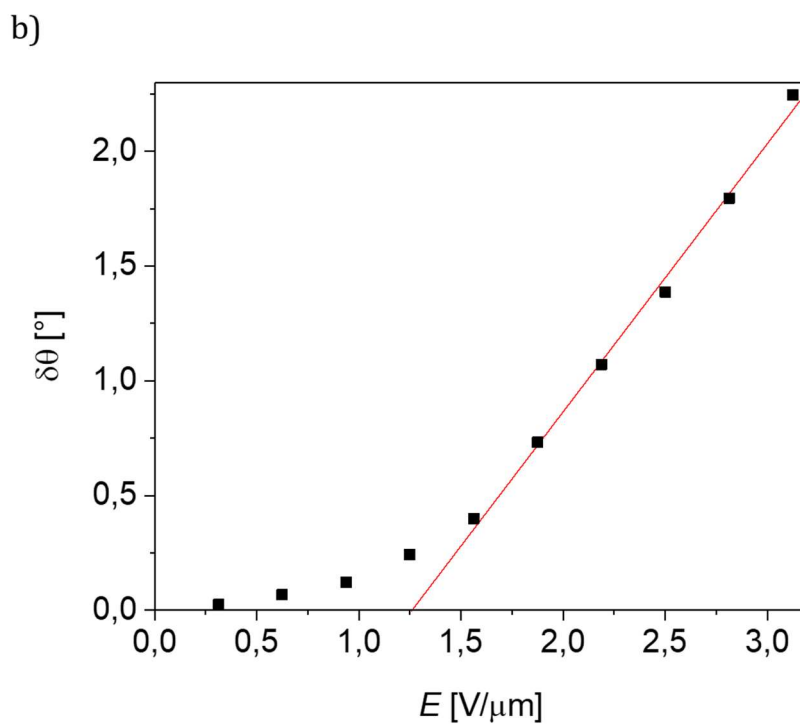
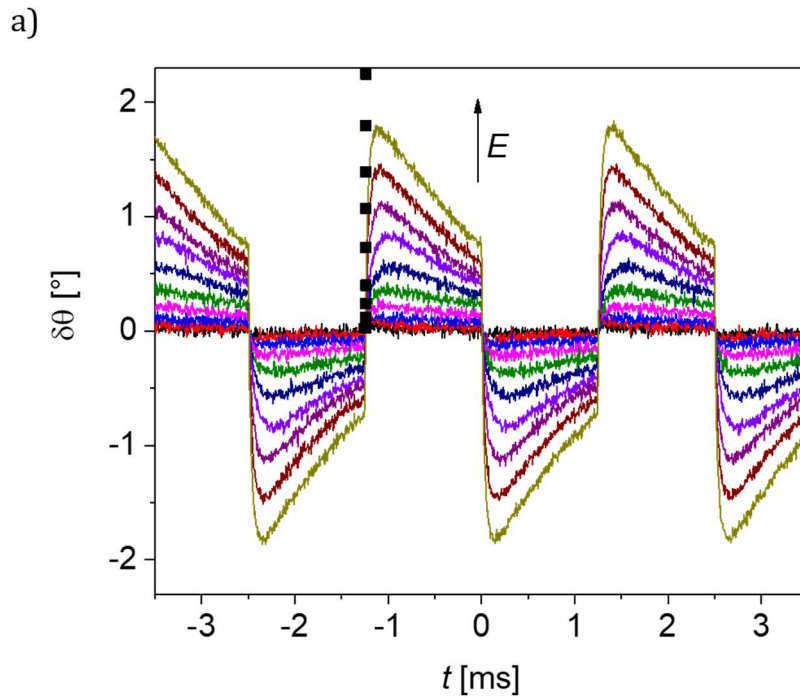


Abbildung 5.11: a) Zeitabhängige Auftragung des induzierten Direktorneigungswinkels einer binären **G10**/Formamid-Mischung mit 23 wt-% Formamid beim Anlegen eines Rechteckfeldes mit zunehmender Amplitude (0,3 – 3,1 V/ μm), 0,5 K oberhalb der lyo-SmC*-Phasenumwandlung. Die schwarzen Punkte repräsentieren die korrigierten Werte des elektroklinen Effektes, extrapoliert zum Zeitpunkt der Feldumkehr. b) Auftragung des elektroklinen Effektes in Abhängigkeit der angelegten Feldamplitude.

5.4.3 Temperaturabhängigkeit

Folgt man den Beschreibungen von Ch. Bahr und G. Heppke, so führen die Fluktuationen in der Nähe des Phasenüberganges zu einem Curie-Weiss-Verhalten des elektroklinen Effektes am Phasenübergang.^[90] Auch für den Fall lyotroper Phasen muss daher gezeigt werden, dass der elektrokline Effekt gemäß $(T - T_c)^{-1}$ divergiert. Bei einer Feldstärke von $1,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ lag die Feldabhängigkeit im linearen Regime des elektroklinen Effektes und ermöglichte eine temperaturabhängige Messung beim Abkühlen auf die Umwandlungstemperatur ($T_{AC} = 13,5 \text{ °C}$). Abbildung 5.12 b) offenbarte die typische hyperbolische Temperaturabhängigkeit des elektroklinen Effektes, welcher nur in der Nähe des Phasenüberganges einen messbaren, hinreichend großen Direktorneigungswinkel hervorrief. Bereits 7 K oberhalb der Phasenumwandlung war der Chiralitätseffekt vernachlässigbar klein, sodass er unter der Nachweisgrenze der Messapparatur lag. Diese Tatsache verdeutlicht, wie wichtig die Gegenwart der lyo-SmC*-Phase für das Entstehen eines hinreichend großen elektroklinen Effektes ist. Die korrigierten Werte des Direktorneigungswinkels zeigten eindeutig den hyperbolischen Verlauf bei Annäherung an die lyo-SmC*-Phase. Die Temperaturabhängigkeit steht also ebenfalls in Übereinstimmung mit dem elektroklinen Effekt thermotroper Materialien.

Im linearen Regime ließ der Anstieg von $\delta\theta(E)$ mit dem elektrischen Feld, gemäß Gl. 5-5, auf einen elektroklinen Koeffizienten $e_c = (\partial\theta/\partial E)$ von ca. 10^{-6} Grad pro V/m schließen ($T - T_{AC} = 0,5 \text{ K}$). Der elektrokline Koeffizient der lyotropen L_α^* -Phase liegt damit tatsächlich in der gleichen Größenordnung wie der thermotroper SmA*-Phasen.^[113-120] Der elektrokline Koeffizient ($e_c = \partial\theta/\partial E$) wird durch das Verhältnis aus Kopplungsterm $\chi_0\varepsilon_0C$ und Landau-Koeffizienten α bestimmt. Eine detaillierte Analyse dieser einzelnen Terme erfordert jedoch eine genaue Kenntnis der Spontanpolarisation ($\partial P_s/\partial\theta = \chi_0\varepsilon_0C$), die jedoch aufgrund der hohen Leitfähigkeit nicht verfügbar ist. Für einen qualitativen Vergleich kann stattdessen das Verhältnis $\kappa = \chi_0\varepsilon_0C/\alpha = e_c(T - T_c)$ diskutiert werden. Mit $\kappa = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m V}^{-1} \text{ K}$ ist dieses Verhältnis vergleichbar mit dem von typischen thermotropen Materialien wie DOBAMBC ($2 - 3 \cdot 10^{-9} \text{ m V}^{-1} \text{ K}$)^[113,114], FLC 10288 ($9 \cdot 10^{-9} \text{ m V}^{-1} \text{ K}$)^[115] oder FLC 6430 ($24 \cdot 10^{-9} \text{ m V}^{-1} \text{ K}$)^[115]. Da vermutet wird, dass die spontane Polarisation der lyo-SmC*-Phase und damit der Kopplungsterm $\varepsilon_0\chi_0C$ mindestens eine Größenordnung kleiner ist als in thermotropen Materialien^[23],

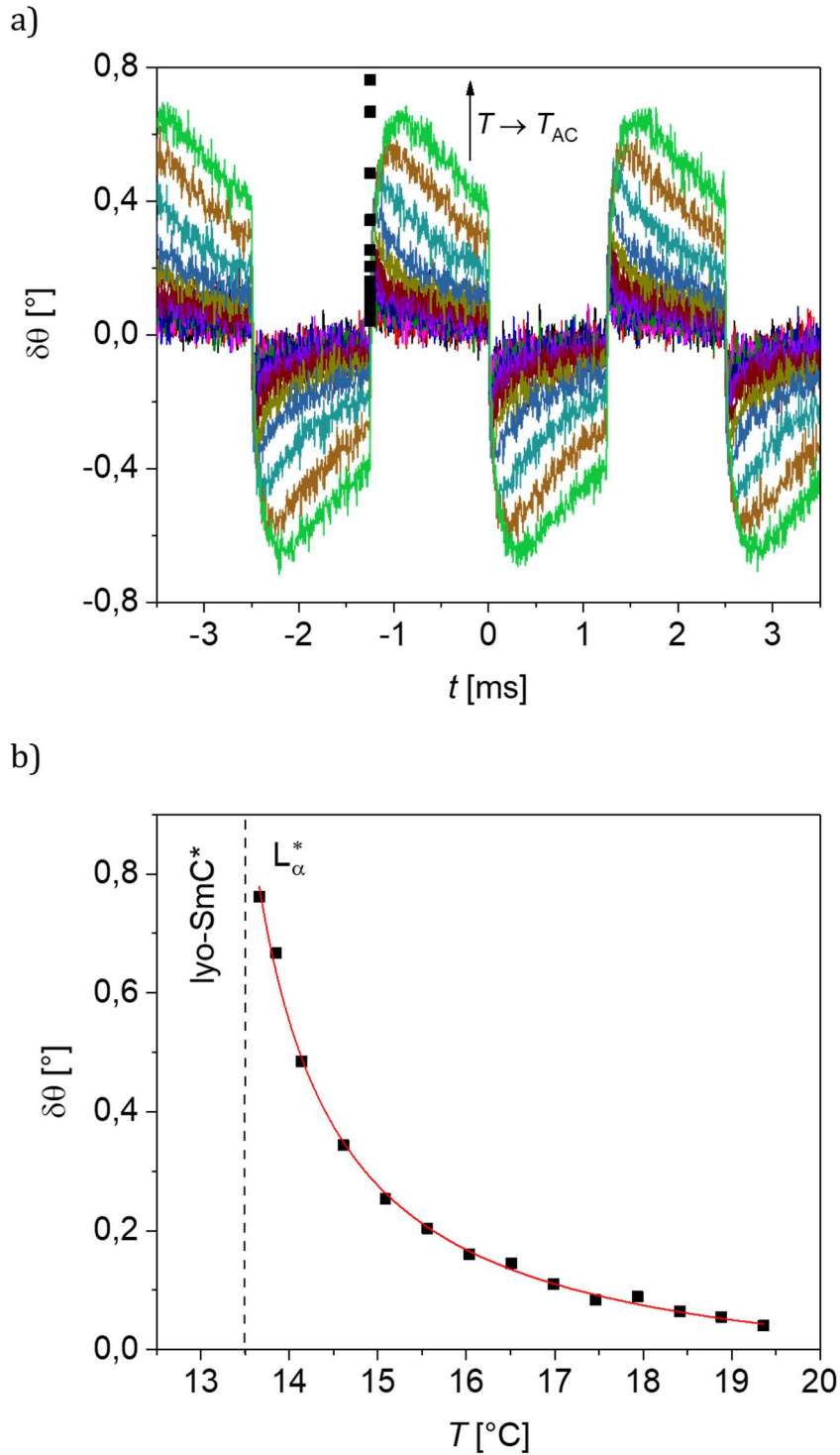


Abbildung 5.12: a) Zeitabhängige Auftragung des induzierten Direktorneigungswinkels einer binären **G10**/Formamid-Mischung (23 wt-%) in der L_{α}^* -Phase bei einer Feldstärke von $1,9 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die schwarzen Punkte repräsentieren die korrigierten Werte des elektroklinen Effektes, welche zum Zeitpunkt der Feldumkehr extrapoliert wurden. b) Typischer anstieg des elektroklinen Effektes nahe der L_{α}^* -lyo-SmC^{*}-Umwandlung gemäß $(T - T_c)^{-1}$.

fordert die experimentelle Beobachtung ähnlicher Werte in κ , dass der Landau-Koeffizient α der lyotropen L_α^* -Phase mindestens eine Größenordnung kleiner sein muss als der thermotroper Materialien. Aus dem geringen Beitrag von α lässt sich schließen, dass eine feldinduzierte Änderung des Neigungswinkels durch den Einsatz von deutlich weniger Energie erfolgt. Die Kontraktion der Schichtdicke beim Neigen des Direktors könnte damit in der L_α^* -Phase deutlich leichter vonstattengehen als in den smektischen Schichten thermotroper SmA^* -Phasen. Dieses Verhalten deckt sich mit den sehr niedrigen Elastizitätsmodulen, die in den lamellaren Phasen von Lipid-Doppelschichten beobachtet werden.^[121-124]

5.5 Konzentrationsabhängigkeit

Aus thermotropen Phasen ist bekannt, dass die Natur der Phasenumwandlung großen Einfluss auf die Stärke des elektroklinen Effektes hat. So wird der Chiralitätseffekt im Fall von SmA*-SmC*-Umwandlungen zweiter Ordnung besonders groß. Bereits vorangegangene Untersuchungen der Phasen von **G10** mit Formamid zeigten die lösemittelinduzierte Änderung der L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlungscharakteristik.^[23] Um die Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes verstehen zu können, ist daher ein detaillierter Blick auf die Charakteristik von SmA*-SmC*-Übergängen notwendig.

Für Umwandlungen zweiter Ordnung konnte bisher davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlung (T_{AC}) direkt bei der kritischen Temperatur (T_c) stattfindet.^[32] T_c ist dadurch charakterisiert, dass an diesem Punkt die Korrelationslänge kritischer Fluktua-

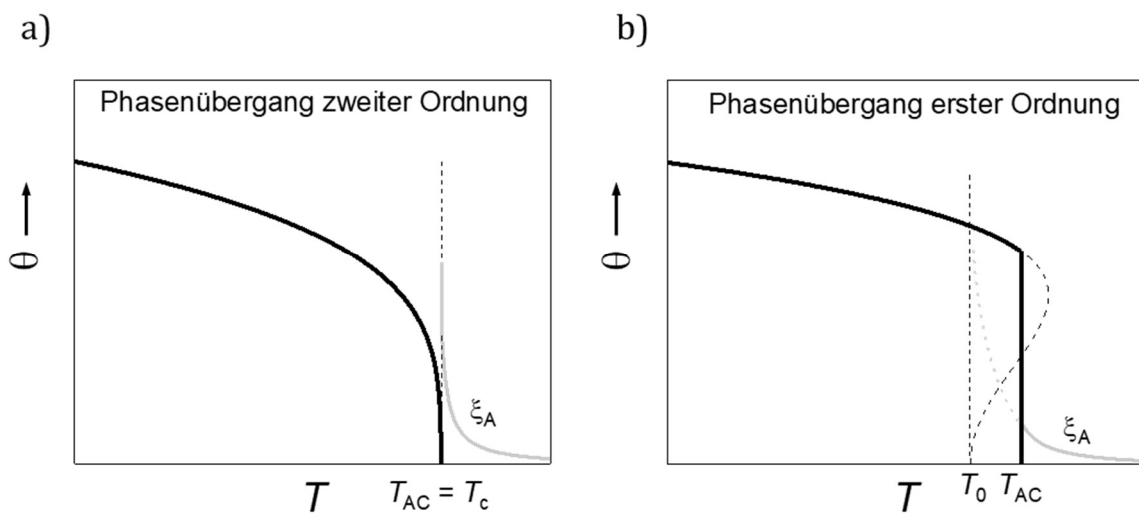


Abbildung 5.13: a) Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters im Fall einer Phasenübergangscharakteristik zweiter Ordnung, bei der Vorumwandlungseffekte gegen die kritische Temperatur divergieren ($T_{AC} = T_c$). b) Aufgrund einer Unterkühlung, welche sich maximal bis zur Metastabilitätsgrenze T_0 erstreckt, divergieren kritische Fluktuationen nicht gegen T_{AC} .

tionen (ξ_A) divergiert.^[67,125] Wie in Abbildung 5.13 illustriert, sind T_c und T_{AC} für Umwandlungen zweiter Ordnung identisch ($T_c = T_{AC}$). Vorumwandlungseffekte, wie der elektrokline Effekt, treten daher nahe der Umwandlungstemperatur besonders stark auf.

Im Fall einer Umwandlung erster Ordnung gilt diese Näherung nicht. Nach der Landau-Theorie wird eine unterkühlte SmA*-SmC*-Umwandlung dann beobachtet, wenn der Landau-Entwicklungskoeffizient b ein negatives Vorzeichen aufweist ($b < 0$ wobei $\alpha > 0$ und $c \gtrsim 0$).^[126] Wie Abbildung 5.13 illustriert, geht das Unterkühlen der Phasenumwandlung mit einem sprunghaften Anstieg des Ordnungsparameters am Phasenübergang einher. Abhängig vom Ausmaß der Unterkühlung fallen kritische Fluktuationen des Ordnungsparameters sowie damit verbundene Vorumwandlungseffekte geringer aus. Das Unterkühlen der Phasenumwandlung, welches sich maximal bis zu Metastabilitätsgrenze T_0 erstrecken kann, reduziert folglich $\delta\theta$.^[125,127,128] Wird also über die Änderung des Lösemittelgehalts Einfluss auf die Umwandlungscharakteristik genommen, so ist mit einer Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes zu rechnen.

Der breite Konzentrationsbereich der L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlung ermöglichte es, eine Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes detailliert zu untersuchen. Abbildung 5.14 zeigt den elektroklinen Effekt in der L_α^* -Phase als Funktion der relativen Temperatur nahe der Umwandlungstemperatur für fünf binäre **G10**/Formamid-Mischungen mit zunehmendem Lösemittelgehalt (17–24 wt-%). Aus diesen Messpunkten ging deutlich hervor, dass der elektrokline Effekt bei 21 wt-% am sensitivsten auf das angelegte Feld von $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ reagierte, wohingegen die Stärke des Chiralitätseffektes zu höheren (blaue Messdaten: 24 wt-%) sowie zu niedrigeren Konzentrationen (rote Messpunkte 17 wt-%) abfiel. Abbildung 5.14 a) zeigt zudem den spontanen Direktorneigungswinkel der lyo-SmC*-Phase (schwarze Punkte für $T - T_{AC} < 0$), welcher die Änderung in der Umwandlungscharakteristik widerspiegelt. Durch den diskontinuierlichen Verlauf in θ (bspw. bei 17 wt-%) zeigte sich eine Umwandlungscharakteristik erster Ordnung, bei der Vorumwandlungseffekte wie der elektrokline Effekt vergleichsweise schwach ausgeprägt waren. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt änderte sich dieser Sachverhalt hin zu einer Umwandlung zweiter Ordnung. Im elektrischen Feld konnten so, für eine 2. Ordnungscharakteristik, deutlich größere elektrokline Neigungswinkel erzeugt werden. Oberhalb von ca. 21 wt-% war ein weiteres Phänomen zu beobachten. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt nahm $\delta\theta$ kontinuierlich ab. Genau wie in thermotropen Phasen wurde

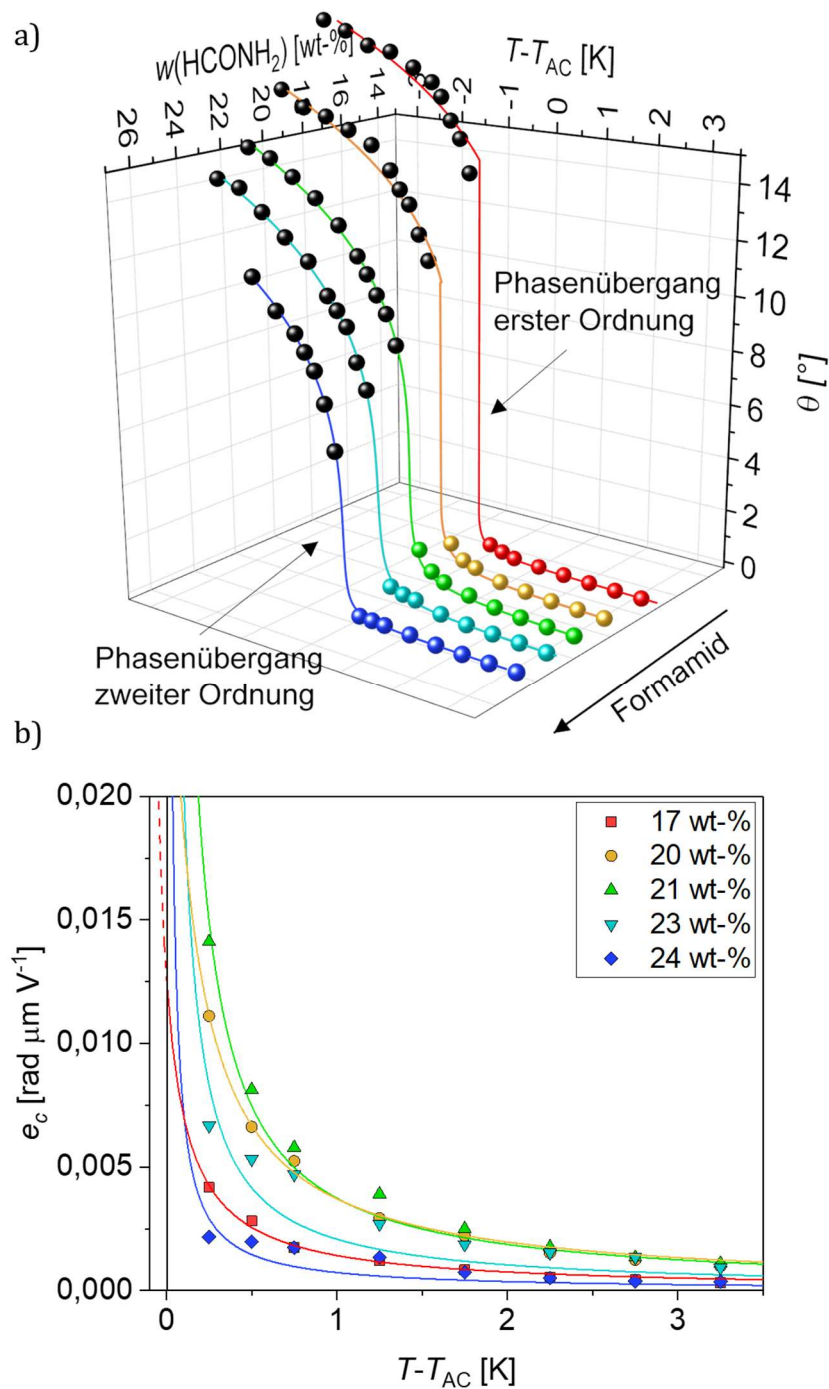


Abbildung 5.14: a) Temperaturabhängigkeit des elektrolinen Effektes für den Fall des **G10**/Formamid-Systems. Die schwarzen Punkte repräsentieren den spontanen Direktorneigungswinkel der lyo-SmC*-Phase. Die farbigen Messpunkte zeigen den elektrolin induzierten Direktorneigungswinkel, welcher beim Anlegen eines Rechteckfeldes ($2 \text{ V}/\mu\text{m}$) zum Zeitpunkt der Feldinversion extrapoliert wurde. b) Elektroliner Koeffizient (e_c) in Abhängigkeit der relativen Temperatur ($T - T_{AC}$) bei unterschiedlichen Formamidgehalten.

die Stärke des elektroklinen Effektes auch vom spontanen Neigungswinkel der darunterliegenden lyo-SmC*-Phase beeinflusst.^[7] Bei hohen Formamidkonzentrationen war eine Reduktion des spontanen lyo-SmC*-Neigungswinkels die Folge, welche sich in der Größe des elektroklinen Effektes äußerte. Damit kann erklärt werden, weshalb der elektrokline Koeffizient (e_c) bei ca. 21 wt-% rund 6-mal größer ausfiel als beim höchsten gemessenen Lösemittelgehalt (blaue Messdaten: 24 wt-%).

Der elektrooptische Effekt war, genau wie im thermotropen Fall, von zwei Faktoren abhängig: (i) der Natur der zugrunde liegenden L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlung und (ii) der Größe des spontanen Neigungswinkels in der lyo-SmC*-Phase. Allgemein reduzierte die Zugabe des Lösemittels den Tiltwinkel und veränderte die Charakteristik des Phasenübergangs von erster nach zweiter Ordnung.

Elektrokliner Effekt des **QL38-6**/Formamid-Systems

Um den Einfluss der Lösemittelkonzentration anhand eines weiteren Beispiels zu belegen, wurde die L_α^* -Phase von **QL38-6** mit Formamid nahe L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlung auf die Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes untersucht. Aufgrund des geringeren Einflusses des Formamids auf Direktorneigungswinkel und Umwandlungscharakteristik der **QL38-6**-Phasen, welche in Abschnitt 4.3.3 bereits dargelegt wurden, war in diesem Fall eine etwas geringere Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes zu erwarten.

Durch hohe Umwandlungstemperaturen der L_α^* -lyo-SmC*-Umwandlung erfolgten die Messungen in einem breiten Temperaturfenster von 100°C – 45°C. Gleichmaßen wurde ein monoexponentielles Geschwindigkeitsgesetz für die Extrapolation des zeitabhängigen Tiltwinkels zugrunde gelegt. Abbildung 5.15 a) zeigt die induzierten Neigungswinkel der L_α^* -Phase bei einem Lösemittelgehalt von 0 – 26 wt-%. Sie liegen mit Werten um 1° in der gleichen Größenordnung und zeigen eine schwache Konzentrationsabhängigkeit. Deutlich ist dabei die Abnahme des elektroklinen Effektes mit dem spontanen Neigungswinkel der lyo-SmC*-Phase zu erkennen. Der Einfluss der Umwandlungscharakteristik war dabei vernachlässigbar klein.

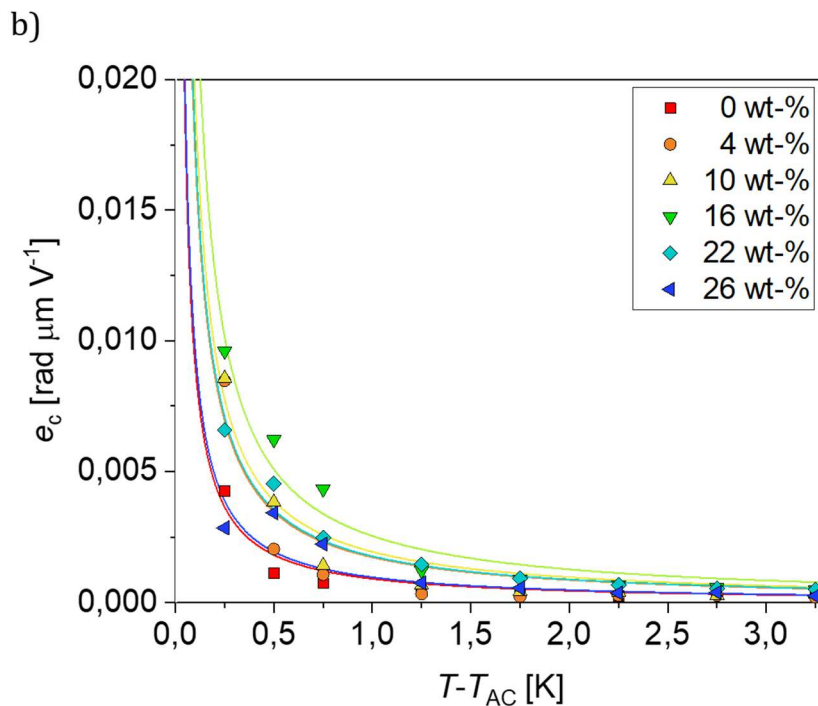
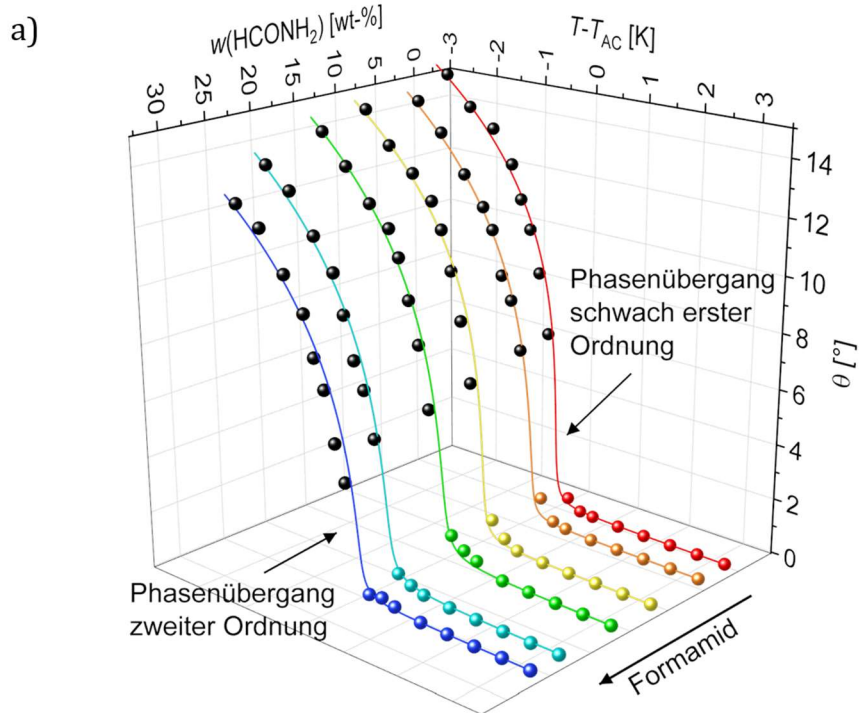


Abbildung 5.15: a) Temperaturabhängigkeit des elektroklinen Effektes für den Fall des **QL38-6**/Formamid-Systems. Die schwarzen Punkte repräsentieren den spontanen Direktorneigungswinkel der lyo-SmC*-Phase. Die farbigen Messpunkte zeigen den elektroklin induzierten Direktorneigungswinkel, welcher beim Anlegen eines Rechteckfeldes ($2 \text{ V}/\mu\text{m}$) zum Zeitpunkt der Feldinversion extrapoliert wurde. b) Elektrokliner Koeffizient (e_c) bei unterschiedlichem Formamidgehalt in Abhängigkeit der relativen Temperatur ($T - T_{AC}$).

Wie bereits anhand der Umwandlungsenthalpien (Abbildung 4.16) diskutiert, zeigte der Reinstoff **QL38-6** eine Umwandlung schwach erster Ordnung, wodurch eine Umwandlung zweiter Ordnung bereits durch deutlich weniger Lösemittel erreicht wurde als im Fall des Amphiphils **G10**. Kritische Vorumwandlungseffekte, wie der elektrokline Effekt, waren daher auch im Reinstoff **QL38-6** bereits vergleichsweise stark ausgeprägt. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt wurde der spontane Direktorneigungswinkel der lyo-SmC*-Phase reduziert, wodurch der elektrokline Effekt in Abbildung 4.16 mit der Lösemittelkonzentration kontinuierlich abnahm.

Auch diese Beobachtungen stützen daher die Annahme, dass sich der elektrokline Effekt lyotroper Phasen analog zu seinem thermotropen Pendant verhält, wobei sich im Fall amphotroper Phasen eine deutlich geringere Konzentrationsabhängigkeit abzeichnet.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Erkenntnisse zur Bildung lyotroper SmC*-Phasen zu gewinnen und einen elektroklinen Effekt nahe einer L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung nachzuweisen:

- Teil A beschäftigte sich mit der systematischen Variation der Molekülgestalt auf Basis des Vorgängeramphiphils von Bruckner *et al.* Die von Dr. Christopher P. J. Schubert (Waterloo, Kanada) synthetisierten Amphiphile wurden im Rahmen dieser Arbeit auf die Bildung lyotroper SmC*-Phasen untersucht. Voruntersuchungen durch Polarisationsmikroskopie sowie Lösemittelscreenings mit Kontaktpräparaten wiesen darauf hin, dass das Auftreten der lyo-SmC*-Phase äußerst sensitiv auf geringste Änderungen in der Amphiphil-Gestalt reagierte. Bereits der Austausch einzelner Amphiphil-Atome oder -Segmente führte fast immer zum Verschwinden der lyo-SmC*-Phase. Bei dem Versuch, die zugrundeliegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Variation einzelner Amphiphilbausteine systematisch zu untersuchen, wurde eine neue, amphotrope Verbindung entdeckt welche die lyotrope SmC*-Phase mit Wasser oder Formamid als Lösemittel bildete. Das Amphiphil mit stark SmC-fördernden Fluorenon-Kern zeigte dabei auch eine thermotrope SmC*-Phase des Reinstoffes.

Eine genauere Charakterisierung der lyo-SmC*-Phase mittels Röntgendiffraktometrie, Polarisationsmikroskopie sowie deren Chiralitätseffekte wie Helizität und Ferroelektrizität dienten als expliziter Nachweis für die Gegenwart der lyo-SmC*-Phase des neuen Amphiphils. Das amphotrope Mesogen bot die seltene Möglichkeit, direkt den Übergang zwischen thermotroper SmC*- und lyo-SmC*-Phase durch sukzessive Lösemittelzugabe zu untersuchen. Konzentrationsabhängige Messungen lieferten detaillierte Informationen darüber, wie sich der Formamidgehalt auf die Phaseneigenschaften der lyo-SmC*-Phase auswirkte. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt wurde die nicht-geneigte L_{α}^* -Phase auf Kosten der lyo-SmC*-

Phase stabilisiert. Die ferroelektrische Phase blieb bis zu einem Lösemittelgehalt von 25 wt-% Formamid stabil, was mehr als 3 Lösemittelmolekülen pro Amphiphil entsprach und damit eindrucksvoll deren lyotropen Charakter belegte. Die lamellare Schichtdicke wuchs kontinuierlich mit dem Lösemittelgehalt an, was auf die Bildung partieller Lösemittel-Schichten zurückgeführt wurde. Der Konzentrationsabhängigkeit der lamellaren Schichtdicken zur Folge, war ein beträchtlicher Anteil des Lösemittels auch in den partiellen Doppelschichten der Amphiphile lokalisiert. Eine Vergrößerung der partiellen Lösemittel-Schichten ging mit einer Reduktion des makroskopisch beobachtbaren Tiltwinkels einher. Analog zu den Beobachtungen von Bruckner *et al.* ging mit zunehmender Dicke der Lösemittelschicht die Tiltkorrelation des Direktors verloren. Wärmeflusskalorimetrie belegte darüber hinaus, dass der Formamidgehalt die Natur des Phasenüberganges beeinflusste. Mit zunehmender Formamidkonzentration näherte sich die Umwandlungscharakteristik schwach erster Ordnung der einer kritischen Phasenumwandlung zweiter Ordnung an.

- Teil B dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Nachweis des elektroklinen Effektes. Dieser wurde als Folge der lyo-SmC*-Phase erstmals in chiral-lamellaren Phasen gefunden. Dazu wurde ein elektrooptischer Aufbau erstellt, der eingehendere Untersuchungen sowie den Nachweis des elektroklinen Effektes lyotroper Phasen ermöglichte. Die ausführliche Charakterisierung zeigte weitreichende Analogien zum elektroklinen Effekt thermotroper Mesophasen:
 - Das Verschwinden des elektroklinen Effektes in der nicht-chiralen L_α -Phase des Racemats veranschaulichte, dass es sich eindeutig um einen Chiralitätseffekt handelte.
 - Der induzierte Tiltwinkel stieg linear mit dem angelegten elektrischen Feld an.
 - Die Temperaturabhängigkeit des Effektes $\delta\theta(T)$ offenbarte nahe der kritischen Phasenumwandlung das typische Curie-Weiss-Verhalten, wobei der induzierte Tiltwinkel bei Annäherung an T_c divergiert.

Unterschiede im elektrooptischen Verhalten waren auf die elektrolytische Leitfähigkeit des Lösemittels Formamid zurückzuführen. Als essenzieller Bestandteil der lyotropen Mesophasen war das Lösemittel Formamid unumgänglich. Im elektrischen Feld trugen ionische Verunreinigungen, welche das Lösemittel mit

sich brachte, zur Bildung elektrolytischer Doppelschichten bei die zu einer Abschirmung des elektrischen Feldes führten. Es wurde ein simpler Extrapolationsprozess vorgeschlagen, welcher die Auswirkungen der Abschirmung auf den elektroklinen Effekt weitgehend eliminierte.

Auch die Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes konnte im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden. Es wurde festgestellt, dass der elektrokline Effekt maßgeblich von den Eigenschaften der darunterliegenden lyo-SmC*-Phase dominiert war. So zeigte sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit des elektroklinen Effektes, analog zu thermotropen Phasen, von zwei wesentlichen Faktoren abhing: (i) dem spontanen Neigungswinkel der darunterliegenden lyo-SmC*-Phase und (ii) der Natur der zugrundeliegenden Phasenumwandlung. Allgemein reduzierte die Zugabe des Lösemittels den Direktorneigungswinkel der darunterliegenden lyo-SmC*-Phase und begünstigte eine Umwandlungscharakteristik zweiter Ordnung. Amphotrope Materialien zeigten dabei eine deutlich geringere Konzentrationsabhängigkeit.

Damit erweitert diese Arbeit die Sammlung bestehender lyo-SmC*-Phasen um ein neues amphotropes Amphiphil und liefert wichtige Erkenntnisse zur Bildung lyotroper SmC*-Phasen. Der Nachweis des elektroklinen Effektes in lyotropen Phasen stellte das noch fehlende Verbindungsstück in der Analogie zwischen lyotropen und thermotropen Phasen dar. Der Nachweis konnte, rund 40 Jahre nach dessen erster Entdeckung, nun auch für den Fall lyotroper Phasen erbracht werden.

7 Summary

The aim of the thesis is to provide new insights into the formation of lyo-SmC* phases. Due to similar chirality effects, the existence of an electroclinic effect should simultaneously apply to lyotropic lamellar mesophases. Therefore the thesis is divided in two parts:

- Part A deals with the systematic variation of the molecular structure based on the parent amphiphile of Bruckner *et al.* In cooperation with Dr. Christopher P. J. Schubert (Waterloo, Canada), new amphiphilic compounds were synthesized and they were investigated with regard to the formation of lyo-SmC* phases. Pre-studies – using polarization microscopy and solvent screenings by contact preparation – showed that the occurrence of the lyo-SmC* phases was extremely sensitive even to slight changes of the molecular shape. The replacement of single amphiphile atoms or segments already led to a disappearance of the lyo-SmC* phase. By use of a SmC-promoting fluorenone core only, the lyo-SmC* phase was stabilized. The strong SmC-promoting character of the fluorenone core has led to a thermotropic SmC* phase, even in the neat material.

A more precise characterization by XRD, POM as well as their chirality effects were performed to prove the existence of the rare lyo-SmC* phase. The amphotropic mesogen offered the unique possibility to examine the transition between thermotropic SmC* and lyo-SmC* phase by adding solvents. Detailed measurements provided a far-reaching insight into the concentration dependence of the phase behavior. With an increasing solvent content, the non-tilted L_{α}^* phase was growing at the expense of the lyo-SmC* phase. The ferroelectric phase remained stable up to a solvent content of 25 wt-%. This corresponded to more than three solvent molecules per amphiphile and thus demonstrated its lyotropic character impressively. The lamellar thickness of the layer has continuously increased with solvent content, which was attributed to the for-

mation of partial solvent sub-layers. Therefore, only small amounts of the solvent were located in the partial double layers of the amphiphiles. The formation of the solvent sub-layers was connected with a reduction of the macroscopic observable tilt angle. In analogy to the observations of Bruckner *et al.*, with increasing thickness of the solvent sub-layer the correlation of the director was lost. Differential scanning calorimetry demonstrated that the nature of the phase transition changed with increasing solvent content. It was shown that the characteristic of the phase transition increasingly approached the critical state of a second order phase transition without latent heat at the phase transition.

- The second section, Part B, focuses on the evidence of the electroclinic effect. As a result of the lyo-SmC* phases the first observation of this effect was reported in the case of chiral lamellar phases. For this purpose an electrooptical setup was established to enable in-depth examinations and the proof of an electroclinic effect of lyotropic phases. A detailed characterization showed comprehensive analogies to the electroclinic effect of thermotropic mesophases:
 - The disappearance of the electroclinic effect in the non-chiral L_α of the racemate reflected the chiral character of the electrooptic process.
 - The induced tilt angle increased linearly to the electric field.
 - The temperature dependence of the effect $\delta\theta(T)$ indicated the typical Curie-Weiss behavior with a hyperbolic divergence towards the tilting transition temperature.

Deviations of the electro-optical behavior arose due to the electrolytic conductivity of the solvent formamide, which was a necessary element of the lyotropic mesophases. With a rising electric field, the ionic impurities increasingly contributed to the formation of electrolytic double layers and led to a shielding of the electric field inside the sample. A simple extrapolation process was suggested to obtain an electroclinic effect in absence of ionic screening effects.

During the examinations, it was also possible to clarify the impact of the solvent content on the electroclinic effect. The concentration-dependency of the electroclinic effect was essentially dominated by the spontaneous tilt angle of

the lyo-SmC* phase. Furthermore, the characteristics of the phase transition had impact on the electroclinic effect. Thus, the induced electroclinic tilt was significantly influenced by the impact of the solvent on the underlying lyo-SmC* and amplified the electroclinic effect in the case of second-order transformations. Consequently, the concentration dependence showed a consistency with the behavior of thermotropic phases too.

To that end, this work extended the library of existing lyo-SmC* phases by a new amphotropic material and it provides significant insights into the formation of lyotropic SmC* phases. The proof of the electroclinic effect in lyotropic phases contributes to the missing link in the analogy between lyotropic and thermotropic SmA* - SmC* transitions, which is also being achieved for lyotropic phases now.

Literatur

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry (Ed.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*, V. 2.3.3 p. 853, **2014**.
- [2] F. Reinitzer, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 7.
- [3] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, Ch. 1.2, p. 4, **1999**.
- [4] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340.
- [5] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. Teil A* **1958**, 564.
- [6] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem*, 7, 20.
- [7] A. Bogner, *Maßgeschneiderte smektische Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ: Struktureigenschaftenvariationen in nanosegregierenden Organosiloxanen und Organocarbonsilanen*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2015**.
- [8] S. T. Lagerwall, *J. Phys: Condens. Matter* **1996**, 8, 9143.
- [9] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow: classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor and Francis, London, **2004**.
- [10] K. K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, 13, 137.
- [11] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1971**, 4, 1238.
- [12] K. K. Kobayashi, *Journal of the Physical Society of Japan* **1970**, 29, 101.
- [13] P. G. D. Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 21, 49.
- [14] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, 36, L69–71.
- [15] I. Dahl, S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics* **1991**, 113, 77.
- [16] B. Žekš, T. Carlsson, C. Filipič, B. Urbanc, *Ferroelectrics* **1988**, 84, 3.
- [17] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.) *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol 2A, Ch. 4.2, p. 127, **1998**.
- [18] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899.
- [19] S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 38, 848.
- [20] S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. A* **1979**, 19, 338.
- [21] G. S. Smith, E. B. Sirota, C. R. Safinya, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 813.

- [22] J. R. Bruckner, J. H. Porada, C. F. Dietrich, I. Dierking, F. Giesselmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8934.
- [23] J. R. Bruckner, *A first example of a lyotropic smectic C* analog phase: Design, properties and chirality effects*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2015**.
- [24] J. R. Bruckner, F. Knecht, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 86.
- [25] A. Jákli, J. Harden, C. Notz, C. Bailey, *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 395.
- [26] J. Harden, N. Diorio, A. G. Petrov, A. Jakli, *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 11701.
- [27] L. Gorb, A. Asensio, I. Tuñón, M. F. Ruiz-López, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6743.
- [28] J. M. Notley, M. Spiro, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 362.
- [29] Kurt Weber (Ed.) *Bergmann Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik. Polarisation und Doppelbrechung des Lichtes*, Walter de Gruyter, New York, **2004**.
- [30] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 19.
- [31] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, *29*, 883.
- [32] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- [33] C. S. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark, R. B. Meyer, *J. Phys. France* **1977**, *38*, 1105.
- [34] M. Kléman, C. E. Williams, M. J. Costello, T. Gulik-krzywicki, *Philos. Mag.* **1977**, *35*, 33.
- [35] M. Andre, J. Loidl, G. Laus, H. Schottenberger, G. Bentivoglio, K. Wurst, K.-H. Ongania, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 702.
- [36] R. Oldenbourg, *J. Microsc.* **2008**, *231*, 419.
- [37] M. Shribak, R. Oldenbourg, *Appl. Opt.* **2003**, *42*, 3009.
- [38] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, **1980**.
- [39] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [40] H. -R. Trebin, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 195.
- [41] I. Dierking, O. Marshall, J. Wright, N. Bulleid, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 61709.
- [42] G. Strobl, *Physik kondensierter Materie*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2002**.
- [43] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D. L. Sidebottom, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 46501.
- [44] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2002**.

- [45] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.) *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol 2A, Ch. 3.5, p. 644-648, **1998**.
- [46] G. W. Gray (Ed.) *Thermotropic Liquid Crystal*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.
- [47] F. Giesselmann, R. Germer, A. Saipa, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 34906.
- [48] J. Als-Nielsen, J. D. Litster, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, C. R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen, S. Mathiesen, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 312.
- [49] R. Hołyst, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 3692.
- [50] *NanoStar SAXS-System - User's Manual Vol. 2*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, **2006**.
- [51] *Instruction Manual - SAXSess: Small-angle X-ray Scattering System*, Anton Paar, Graz, Österreich, **2008**.
- [52] J. Boerio-Goates, C. W. Garland, R. Shashidhar, *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 3192.
- [53] M. D. Harjung, C. P. J. Schubert, F. Knecht, J. H. Porada, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7452.
- [54] J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13842.
- [55] L. Li, C. D. Jones, J. Magolan, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2313.
- [56] S. Diele, A. Mädicke, E. Geissler, K. Meinel, D. Demus, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *166*, 131.
- [57] C. Tschierske, H. Altmann, H. Zschke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *191*, 295.
- [58] C. Tschierske, A. Lunow, D. Joachimi, F. Hentrich, D. Girdziunaite, H. Zschke, A. Mädicke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 821.
- [59] M. Kölbl, T. Beyersdorff, C. Tschierske, S. Diele, J. Kain, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3821.
- [60] J. R. Bruckner, D. Krueerke, J. H. Porada, S. Jagiella, D. Blunk, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18198.
- [61] F. Oesterhelt, M. Rief, H. E. Gaub, *N. J. Phys.* **1999**, *1*, 6.
- [62] A. J. Pertsin, T. Hayashi, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12274.
- [63] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 426.
- [64] M. Hiroatsu, M. Tatsuo, *J. Polym. Sci. Part A-2: Poly. Phys.*, *7*, 1735.

- [65] R. Nagarajan, *Langmuir* **2002**, *18*, 31.
- [66] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
- [67] T. Chan, C. Bahr, G. Heppke, C. W. Garland, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 667.
- [68] J. Etxebarria, J. Zubia, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 6626.
- [69] K. Takato, K. Sunohara, M. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *164*, 167.
- [70] J. A. McCubbin, X. Tong, R. Wang, Y. Zhao, V. Snieckus, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1161.
- [71] C. Tschierske, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7*, 69.
- [72] X. Tan, R. Zhang, C. Guo, X. Cheng, H. Gao, F. Liu, J. R. Bruckner, F. Giesselmann, M. Prehm, C. Tschierske, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11202.
- [73] D. F. Evans, *Langmuir* **1988**, *4*, 3.
- [74] D. F. Evans, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 226.
- [75] A. G. Petrov, A. Derzhanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *151*, 303.
- [76] I. Rugar, K. M. Mulligan, J. C. Roberts, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3729.
- [77] K. Skarp, K. Flatischler, S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics* **1988**, *84*, 183.
- [78] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6970.
- [79] M. Kanduč, E. Schneck, R. R. Netz, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *610-611*, 375.
- [80] Q. A. Besford, A. J. Christofferson, M. Liu, I. Yarovsky, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 194503.
- [81] C.-Y. Lee, J. A. McCammon, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4448.
- [82] K. Raghavan, K. Foster, M. Berkowitz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 426.
- [83] E. Spohr, *Chemical Physics* **1990**, *141*, 87.
- [84] J. N. Glosli, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6962.
- [85] G. Aloisi, M. L. Foresti, R. Guidelli, P. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5592.
- [86] T. Hayashi, A. J. Pertsin, M. Grunze, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6271.
- [87] D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, F. Schreiber, *Langmuir* **2003**, *19*, 2284.
- [88] B. Szefczyk, R. Franco, J. A. N. F. Gomes, M. N. D. S. Cordeiro, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *946*, 83.
- [89] R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *40*, 33.

- [90] C. Bahr, G. Heppke, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 825.
- [91] C. Bahr, G. Heppke, B. Sabaschus, *Ferroelectrics* **1988**, *84*, 103.
- [92] M. D. Harjung, F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **2018**, *97*, 32705.
- [93] P. Archer, I. Dierking, *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 373.
- [94] N. A. Clark, T. P. Rieker, J. E. MacLennan, *Ferroelectrics* **1988**, *85*, 79.
- [95] N. Hiji, A. D. L. Chandani, S.-I. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics* **1988**, *85*, 99.
- [96] Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L487.
- [97] N. A. Clark, T. P. Rieker, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 1053.
- [98] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- [99] B. Maximus, C. Colpaert, A. d. Meyere, H. Pauwels, H. J. Plach, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 871.
- [100] K. Neyts, S. Vermael, C. Desimpel, G. Stojmenovik, A. R.M. Verschueren, D. K.G. de Boer, R. Snijkers, P. Machiels, A. van Brandenburg, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3891.
- [101] H. de Vleeschouwer, A. Verschueren, F. Bougrioua, K. Neyts, G. Stojmenovik, S. Vermael, H. Pauwels, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 1489.
- [102] H. de Vleeschouwer, A. Verschueren, F. Bougrioua, R. van Asselt, E. Alexander, S. Vermael, K. Neyts, H. Pauwels, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 3272.
- [103] R. James, G. Stojmenovik, C. Desimpel, S. Vermael, F. A. Fernández, S. E. Day, K. Neyts, *J. Display Technol.* **2006**, *2*, 237.
- [104] S. Murakami, H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 2222.
- [105] K. H. Yang, T. C. Chieu, S. Osofsky, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 125.
- [106] M. Guena, Z. Y. Wu, R. Vanderhagen, *Ferroelectrics* **1996**, *188*, 201.
- [107] E. D. Ley, V. Ferrara, C. Colpaert, B. Maximus, A. D. Meyere, F. Bernardini, *Ferroelectrics* **1996**, *178*, 1.
- [108] Z. Zou, N. A. Clark, M. A. Handschy, *Ferroelectrics* **1991**, *121*, 147.
- [109] K. Neyts, F. Beunis, *Ferroelectrics* **2006**, *344*, 255.
- [110] R. P. Lemieux, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 845.
- [111] M. A. Osipov, H. Stegemeyer, A. Sprick, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 6387.
- [112] H. Stegemeyer, R. Meister, H. -J. Altenbach, D. Szewczyk, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1007.
- [113] T. Carlsson, I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *95*, 373.
- [114] F. Gießelmann, P. Zugenmaier, *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 1762.
- [115] F. Giesselmann, A. Heimann, P. Zugenmaier, *Ferroelectrics* **1997**, *200*, 237.

- [116] F. Giesselmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kaspar, V. Hamplová, M. Glogarová, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 598.
- [117] J. Hemine, A. Daoudi, C. Legrand, A. E. kaaouachi, A. Nafidi, H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 1313.
- [118] H. P. Padmini, N. V. Madhusudana, B. Shivkumar, *Bull. Mater. Sci.* **1994**, *17*, 1119.
- [119] J. S. Kang, D. A. Dunmur, C. J. Booth, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 109.
- [120] J. Pavel, M. Glogarovaá, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 131.
- [121] A. A. Kahwaji, O. Greffier, A. Leon, J. Rouch, H. Kellay, *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 41502.
- [122] H.-P. Duwe, H. Engelhardt, A. Zilker, E. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *152*, 1.
- [123] W. Helfrich, *Z. Naturforsch. C* **1973**, *28*, 693.
- [124] M. Hamm, M. M. Kozlov, *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3*, 323.
- [125] C. W. Garland, M. E. Huster, *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 2365.
- [126] F. Giesselmann, *Smectic A-C Phase Transitions in Liquid Crystals*, Shaker Verlag, Habilitationsschrift, Technische Universität Clausthal, Aachen, **1997**.
- [127] C. C. Huang, J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **1982**, *25*, 3385.
- [128] J. Zubia, M. Castro, J. A. Puértolas, J. Etxebarria, M. A. Pérez Jubindo, M. R. de La Fuente, *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 1970.
- [129] *Datenblatt: Ferroelectric Liquid Crystal Mixture FELIX-M4851/050*, Clariant GmbH, Frankfurt am Main, **2000**.
- [130] K. Hiraoka, A. Kato, H. Hattori, Y. Sasaki, Y. Omata, K. Koguma, N. Ban, M. Oshima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *509*, 1/[743]-8/[750].
- [131] S. Bezner, *Interkalation von Alkanen in die smektische Schichtstruktur chiraler ferro- und antiferroelektrischer Flüssigkristalle*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2007**.
- [132] S. Link, W.-S. Chang, A. Yethiraj, P. F. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 17801.
- [133] M. V. Kumar, S. Krishna Prasad, D. S. S. Rao, P. K. Mukherjee, *Langmuir* **2014**, *30*, 4465.
- [134] M. V. Kumar, S. Krishna Prasad, D. S. S. Rao, P. K. Mukherjee, *Langmuir* **2014**, *30*, 4465.
- [135] W. Drzewinski, R. Dabrowski, K. Czuprynski, *Pol. J. Chem.* **2002**, *76*, 273.

- [136] M. Grob, *Hochauflösende computergestützte Messungen zur Temperaturabhängigkeit von Ordnungsparametern in ausgewählten ferroelektrischen Flüssigkristallen*, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, **2007**.
- [137] S. Becke, S. Haller, M. A. Osipov, F. Giesselmann, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 573.

Anhang

Anhang A:

Untersuchten Referenzmaterialien

Zur vergleichenden Diskussion der untersuchten lyo-SmC*-Phasen und des elektroklinen Effektes dienten bereits bekannte Materialien, auf die im Laufe der Arbeit häufig Bezug genommen wird. Hierzu wurden Referenzmaterialien verwendet für lyotropes, thermotropes und amphotropes Mesophasenverhalten einer SmC*- bzw. lyo-SmC*-Phase. Die Eigenschaften und Charakteristika dieser Materialien werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Lyotropes Referenzsystem

Bruckner *et al.* zeigten 2013 erstmals, dass auch die lyotrope Variante der ferroelektrischen SmC*-Phase existiert.^[23] Die chirale lyo-SmC*-Phase ist dadurch charakterisiert, dass deren fluide Amphiphil-Doppelschichten durch eine inter-lamellare Lösemittelschicht separiert werden. Lange blieb daher unklar, ob sich auch im Fall des inter-lamellaren Lösemittels eine synklone Korrelation der Neigungsrichtungen benachbarter Schichten realisieren lässt, was durch die Entdeckung dieser seltenen Phase schließlich bewiesen wurde. Das chirale Amphiphil **G10** besitzt die Eigenschaft, dass sich die geneigte ferroelektrische lyo-SmC*-Phase ausschließlich bei Zugabe von Wasser oder von Formamid als Lösemittel realisieren lässt. Wie Abbildung A1 illustriert, zeigt das amphiphile **G10** die lyo-SmC*-Phase nur bei einem Formamidgehalt von ca. 8 - 25 wt-%. Eine ausführliche Charakterisierung der Phaseneigenschaften zeigte, dass die Schichtdicke der lamellaren Schichten nahezu linear mit dem Lösemittelgehalt zunimmt. Sie erreicht eine

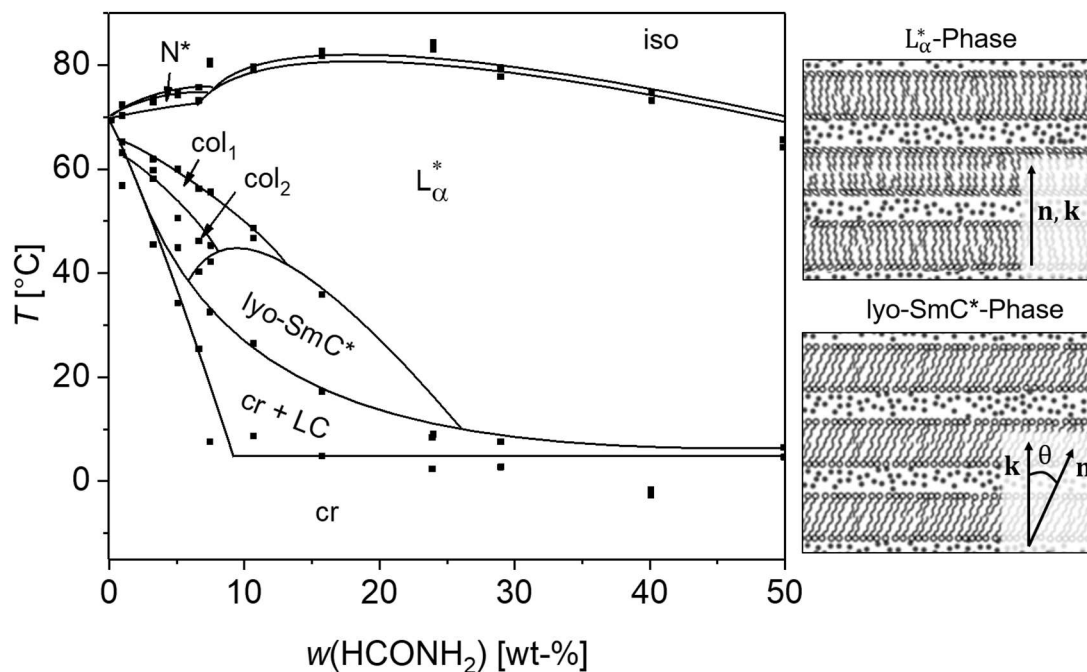


Abbildung A1: Phasendiagramm des Amphiphils **G10** mit Formamid. In einem Konzentrationsbereich von 8 - 25 wt-% zeigt sich im Aufheizen eine stabile lyo-SmC*-Phase. In einem breiten Konzentrationsbereich tritt dabei das lyotrope Analogon einer SmA*-SmC*-Umwandlung auf. Die Abbildung rechts zeigt eine schematische Darstellung der lamellaren L_α^* -Phase sowie der lyo-SmC*-Phase mit synkliner Ausrichtung der Neigungsrichtung benachbarter Schichten in der ferroelektrischen lyo-SmC*-Phase.

Dicke von bis zu 2,7 nm. Oberhalb dieser geht die synklone Korrelation der Direktorneigungsrichtung verloren. Weitere Untersuchungen bei Variation des Lösemittels zeigten, dass die Korrelation der Direktorneigungsrichtung nur in Gegenwart eines dreidimensionalen H-Brücken-Netzwerks möglich ist. Das Lösemittel spielt demnach eine essenzielle Rolle bei der Bildung der Phase.^[24] Temperaturabhängige Messungen des Direktorneigungswinkels sowie DSC-Messungen lassen zudem auf eine lösemittelinduzierte Änderung der Phasenübergangscharakteristik schließen. Mit zunehmendem Lösemittelgehalt ändert sich die Umwandlungscharakteristik von einem Phasenübergang erster Ordnung hin zu einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung. Chiralitätseffekte, wie das polare ferroelektrische Schaltverhalten, belegten die Gegenwart einer ferroelektrischen Phase und ermöglichten es, die Spontanpolarisation abzuschätzen, welche mit ca. $0,1 \text{ nC/cm}^2$ vergleichsweise gering ausfällt.

Thermotrope Referenz

Für einen Vergleich des elektroklinen Effektes in lyotroper und thermotroper Phase wurde die SmA*-Phase der kommerziell erhältlichen Mischung Felix 4851/050 (Clariant) verwendet. Wie die Phasensequenz beim Aufheizen aus der kristallinen Phase (cr) zeigt,



besitzt die thermotrope Mischung eine breite SmC*-Phase mit einer SmA*-SmC*-Umwandlung bei 65 °C. Bei einem spontanen Direktorneigungswinkel der SmC*-Phase von bis zu 30° wird eine Spontanpolarisation von bis zu 14 nC/cm² erreicht.^[129]

Amphotropes Referenzsystem⁸

Binäre Mischungen aus thermotropem Mesogen und einem entsprechenden Lösemittel werden häufig als solvent-gequollene Phasen bezeichnet. Eine Abgrenzung zu den lyotropen Flüssigkristallphasen ist dabei nicht immer einfach. In lyotropen Phasen führen starke intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken) zur Aggregation von Amphiphil und Lösemittel. Thermotrope Mesophasen sind in der Lage, gewisse Mengen an Lösemittel zu tolerieren. Die Eigenschaften der Phasen werden jedoch weitgehend vom thermotropen Mesogen dominiert. Zwar reagieren auch diese Phasen auf eine Änderung der Lösemittelkonzentration, das Lösemittel trägt jedoch meist nur zu einer Destabilisierung der Mesophasen bei.

Ein Sonderfall der solvent-gequollenen Phasen stellen thermotrope Mesophasen mit *n*-Alkanen dar. Da sich die länglichen Lösemittelmoleküle innerhalb Wirtsphase ausrichten^[130], trägt das Lösemittel oft deutlich weniger zu einer Destabilisierung bei.^[131-133] Sie können in seltenen Beispielen sogar zu deren Stabilisierung beitragen oder gar neue Phasen induzieren.^[134] Durch Verwendung von *n*-Alkanen lassen sich somit vergleichsweise hohe Lösemittelgehalte realisieren. Trotzdem werden sie aufgrund der vergleichsweise schwachen intermolekularen Wechselwirkungen üblicherweise nicht als lyotrope Phasen bezeichnet.

⁸ Teile der Untersuchungen des DA7/*n*-Dodekan-Systems entstanden im Rahmen eines Forschungspraktikums in Zusammenarbeit mit Frau Tamara Schad.

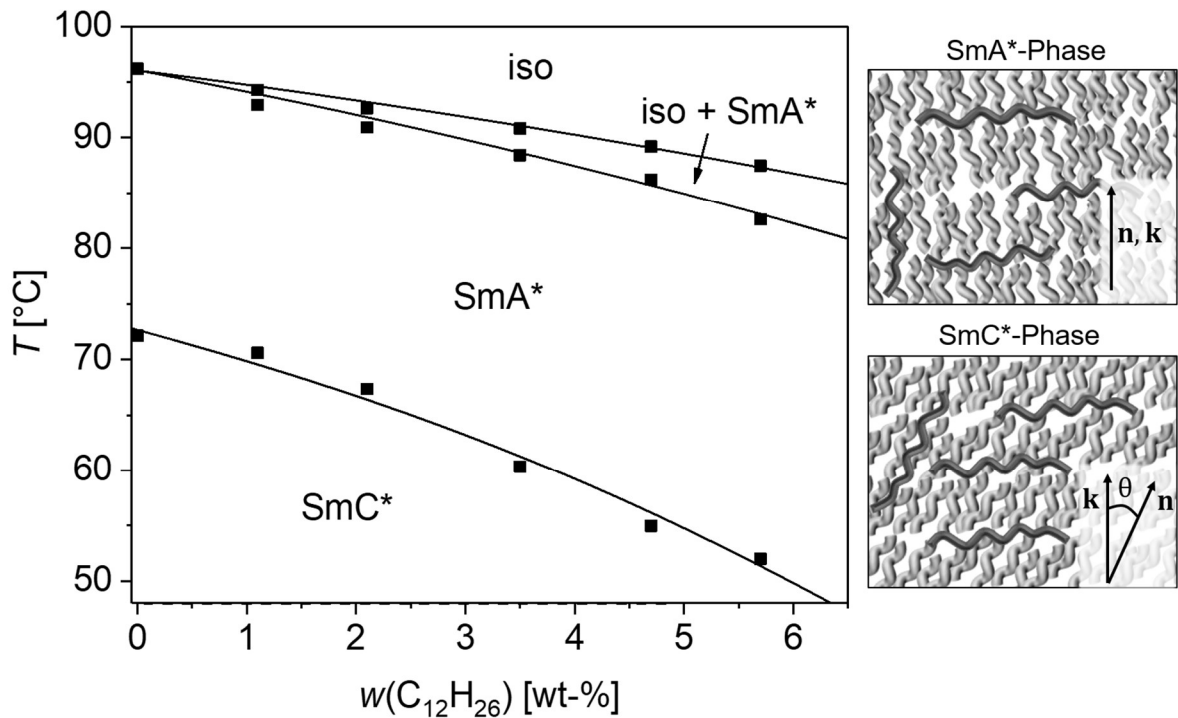


Abbildung A2: Phasenverhalten des **DA7**/ n -Dodekan-Systems im Abkühlen. Bei höheren Gewichtsprozent an n -Dodekan verschiebt sich die SmA*-SmC*-Umwandlung zu tieferen Temperaturen. Die Abbildung rechts zeigt eine schematische Darstellung von n -Alkanen, die sich vorwiegend zwischen den Schichten von thermotroper SmA*-Phase und SmC*-Phase aufhalten.

Für die folgenden Messungen die im Rahmen eine Forschungsarbeit entstanden wurde ein amphotropes Referenzsystem aus thermotrope Mesogen **DA7**^[135] verwendet, welches eine SmA*-SmC*-Umwandlung zweiter Ordnung sowie eine hinreichende Mischbarkeit mit n -Alkanen^[131] zeigt. Die vergleichsweise große Spontanpolarisation von bis zu 120 nC/cm^2 ermöglicht dabei eine präzise, temperaturabhängige Messung von P_s in Gegenwart des unpolaren Lösemittels. Durch die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen n -Dodekan und Mesogen **DA7** führen bereits vergleichsweise geringe Mengen an Lösemittel zum Entmischen der Proben beim Kristallisieren, weshalb diese nur im Abkühlen (metastabile SmC*-Phase) untersucht wurden. Das Phasenverhalten in Abbildung A2 a) zeigt die Umwandlungstemperaturen am SmA*-SmC*-Phasenübergang, welche sich mit zunehmendem Lösemittelgehalt zu tieferen Temperaturen hin verschie-

ben. Auf Kosten der SmC*-Phase vergrößert sich bei Lösemittelzugabe die Temperaturspanne der nicht-geneigten SmA*-Phase. Der maximal erreichbare Lösemittelgehalt der binären Mischungen (ca. 6 wt-%) wird durch das Entmischen der Probe rasch limitiert. DSC-Messungen liefern auch im Fall des amphotropen Referenzsystems Informationen über die Natur der Phasenumwandlung. Wie Abbildung A3 zeigt, ist dabei kein signifikanter Einfluss des Lösemittels zu erkennen. Bereits das reine **DA7** weist eine Umwandlungscharakteristik zweiter Ordnung vor. Die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Mesogen und Lösemittel wirken sich also nur unwesentlich auf die Phasenübergangscharakteristik aus.

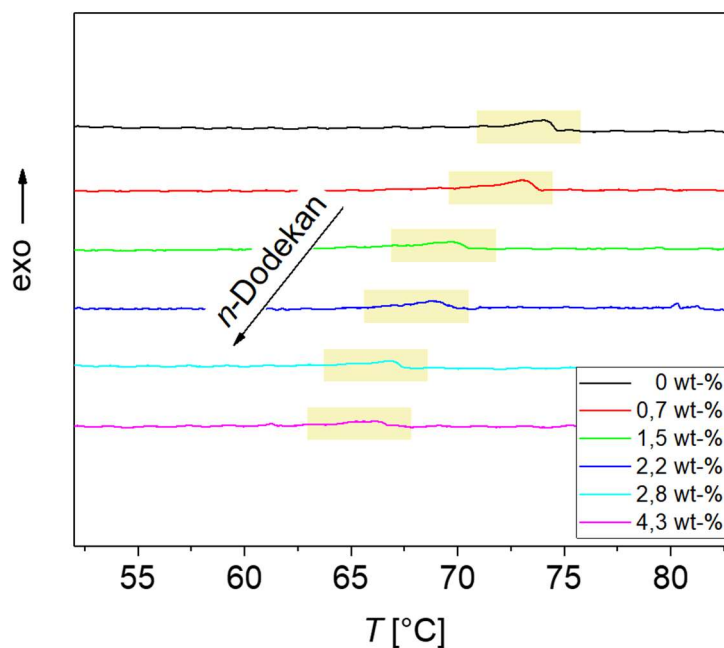


Abbildung A3: a) DSC-Kurven von DA7 im Abkühlen bei einem zunehmenden *n*-Dodekan-gehalt. Durch Zugabe des Lösemittels *n*-Dodekan zeigte eine sehr schwache Änderung der Umwandlungsenthalpie.

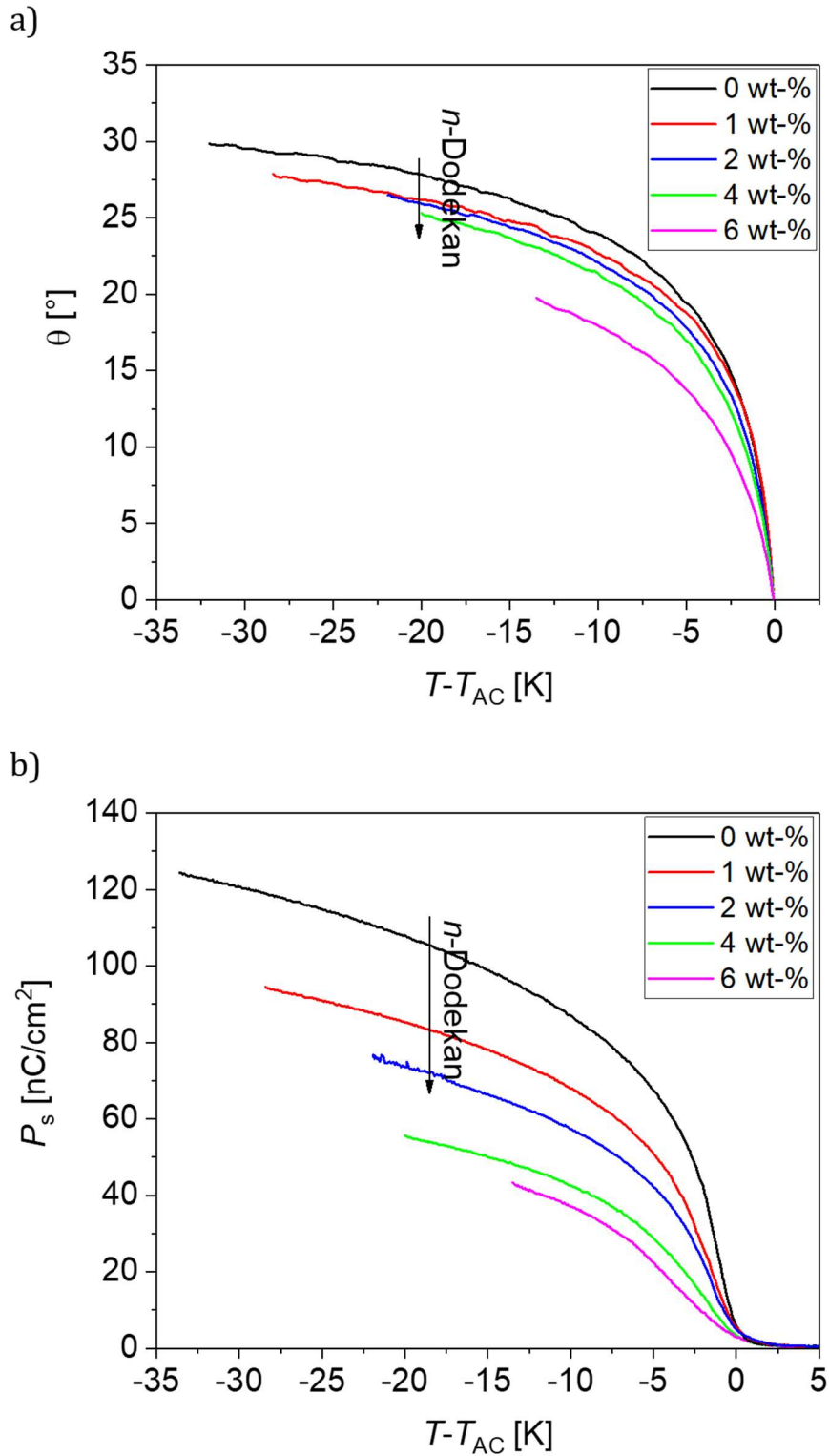


Abbildung A4: a) Direktorneigungswinkel θ der SmC*-Phase in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ bei einem zunehmenden *n*-Dodekan-Gehalt. b) Temperaturabhängige Spontanpolarisation (P_s) der Proben, welche mit zunehmendem Lösemittelgehalt kontinuierlich abnimmt.

Mit Hilfe eines automatisierten Messaufbaus^[7,136] konnten Spontanpolarisation und Direktorneigungswinkel in einem elektrischen Feld von $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ simultan bestimmt werden. Um den spontanen Anteil des Direktorneigungswinkels zu erhalten, wurde in Abbildung A4 die feldinduzierte, elektrokline Komponente gemäß

$$\delta\theta = \frac{\varepsilon_0\chi_0C}{\alpha(T-T_{AC})}E \quad \text{für } T > T_{AC} \quad (0-1)$$

$$\delta\theta = \frac{\varepsilon_0\chi_0C}{-2\alpha(T-T_{AC})}E \quad \text{für } T < T_{AC} \quad (0-2)$$

separiert. Beim Vergleich der beiden Graphen (Abbildung A4 a und b) ist deutlich zu erkennen, dass sich die Zugabe des Lösemittels hauptsächlich auf die Spontanpolarisation auswirkt und weniger auf den Direktorneigungswinkel der SmC^* -Phase. Ist eine Erhöhung des Lösemittelgehaltes mit einer Reduktion der Mesogendichte verbunden, so nimmt zwangsläufig die Dipoldichte der Mesogen-Querdipolmomente ab, was folglich die Spontanpolarisation verringert.^[137] Es wird davon ausgegangen, dass sich das Lösemittel

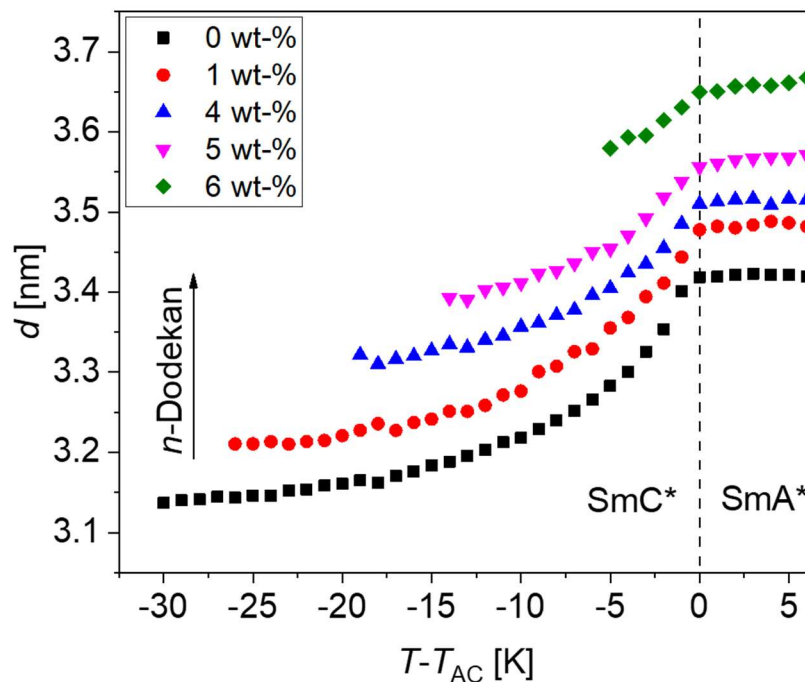


Abbildung A5: Smektische Schichtdicke in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ bei zunehmendem n -Dodekan-Gehalt. Beim Übergang in die geneigte SmC^* -Phase tritt die für geneigte Phasen typische Schichtschumpfung auf.

n-Dodekan vornehmlich zwischen den Schichten befindet und somit vergleichsweise wenig Einfluss auf den spontanen Direktorneigungswinkel der SmC* Phasen nimmt. Der erhöhte Lösemittelgehalt wirkt sich also vornehmlich auf die Spontanpolarisation aus. Aufschlussreich gestaltet sich daher die Frage nach der Aufweitung der smektischen Schichtdicke durch das enthaltene Lösemittel. Abbildung A5 zeigt Temperatur- und Konzentrationsabhängige Messungen der Schichtdicke in SmA*- und SmC*-Phase für das **DA7**/*n*-Dodekan-System.

Neben der zu erwartenden Schichtschumpfung am SmA*-SmC*-Übergang (geometrisch bedingt durch das Neigen des Direktors) zeigt sich ebenfalls eine signifikante Konzentrationsabhängigkeit der Schichtdicke von ca. 0,2 nm im untersuchten Konzentrationsbereich. Diese Beobachtung stärkt die Annahme, dass sich das Lösemittel bevorzugt zwischen den smektischen Schichten aufhält, was zur Aufweitung der smektischen Schichtdicke führt.

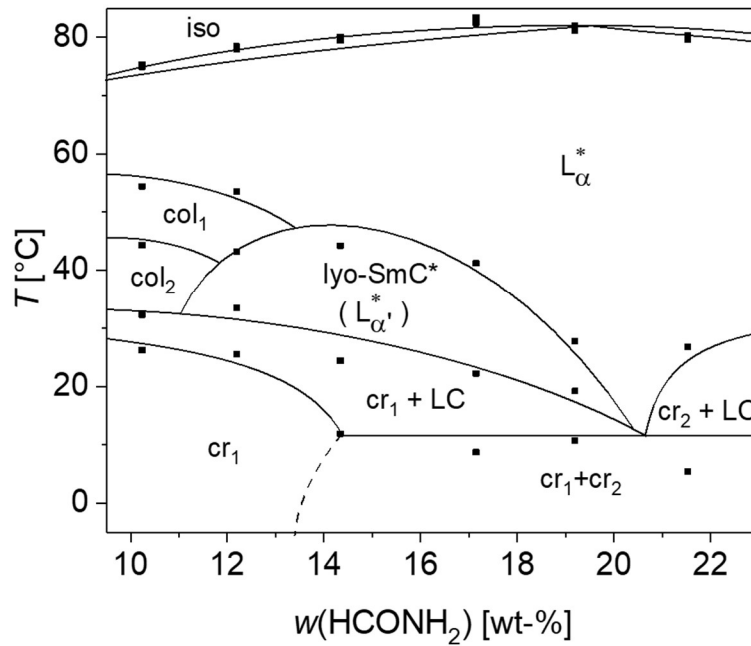
Das ausgewählte Modellsystem, aus thermotropem Mesogen und Lösemittel, eignet sich damit hervorragend als amphotrope Referenz. Obwohl anhand der Messdaten auf eine vergleichsweise geringe Konzentrationsabhängigkeit von Umwandlungscharakteristik und Direktorneigungswinkel geschlossen wird, zeigt die Analyse der Schichtdicken einen deutlich amphotropen Charakter mit beträchtlichem Einfluss des Lösemittels.

Anhang B:

Vergleich der untersuchten G10-Charge

Für diese Arbeit wurde von Gabriele Bräuning (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) eine neue Charge des Amphiphils **G10** synthetisiert, welches im Kapitel 5 zum Einsatz kam. Obwohl bereits eine ausführliche Charakterisierung des **G10**/Formamid-Systems von J. R. Bruckner vorlag, wurde auch die neu synthetisierte Charge eingehend untersucht. Hierzu wurde das Phasendiagramm im relevanten Bereich der lyo-SmC*-Phase (10 - 25 wt-% Formamid) unter Verwendung der neuen Charge nochmals angefertigt. Im Gegensatz zu den Messungen von J. R. Bruckner erfolgte die Messung des Phasendiagramms in planarer Orientierung in 1,6 μm dünnen, Nylon-beschichteten Flüssigkristallzellen (*AWAT Spółka z o.o.*, Polen). Dieses Vorgehen ermöglichte es anhand der Übergangstemperaturen der L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung, den exakten Lösemittelgehalt nach dem Befüllen ableiten zu können. Wie in Abbildung A1 zeigt, fällt der Konzentrationsbereich, in dem die lyo-SmC*-Phase der neu synthetisierten **G10**-Charge beobachtet wurde, etwas kleiner aus. Durch die Probenpräparation kann von einem Fehler im Lösemittelgehalt von ca. 2–5 wt-% ausgegangen werden. Unter den leicht veränderten Messbedingungen (1,6 μm dünnen, Nylon-beschichteten Flüssigkristallzellen) zeigte sich die lyo-SmC*-Phase in einem ähnlich breiten Temperaturbereich. Die Umwandlungstemperatur des L_{α}^* -lyo-SmC*-Überganges lagen dabei ebenfalls in einem ähnlichen Temperaturbereich. Auch der Direktorneigungswinkel als primäre Ordnungsparameter der lyo-SmC*-Phase wurde anhand beider Chargen verglichen. Da diese eine starke Konzentrationsabhängigkeit aufweist, müssen auch hier Proben mit ähnlichem Lösemittelgehalt verglichen werden. In beiden Fällen kamen für die Messung des Direktorneigungswinkels 1,6 μm dünne Messzellen mit Nylonbeschichtung zum Einsatz. Abbildung A2 zeigt in a)

a)



b)

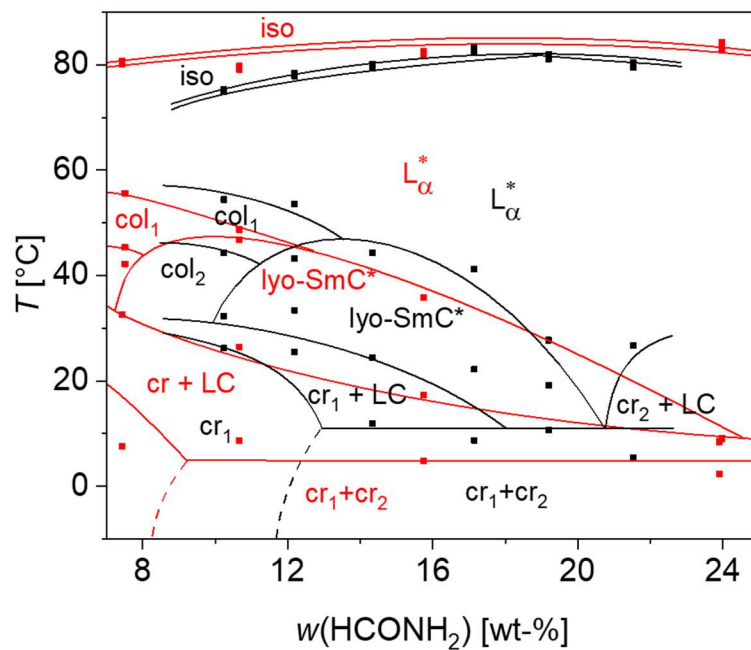


Abbildung B1: a) Im Aufheizen bestimmtes Phasendiagramm einer neuen **G10**-Charge mit Formamid im Bereich von 10 - 25 wt-% an Formamid, das in 1,6 μm dünnen, Nylonbeschichteten Flüssigkristallzellen in planarer Orientierung aufgenommen wurde. b) zeigt zudem die von J. R. Bruckner aufgenommenen Phasenübergänge der ursprünglichen **G10**-Charge (rot), welche in dickeren Probenzellen zwischen unbehandelten Glasplatten aufgenommen wurden. Nach ^[41]

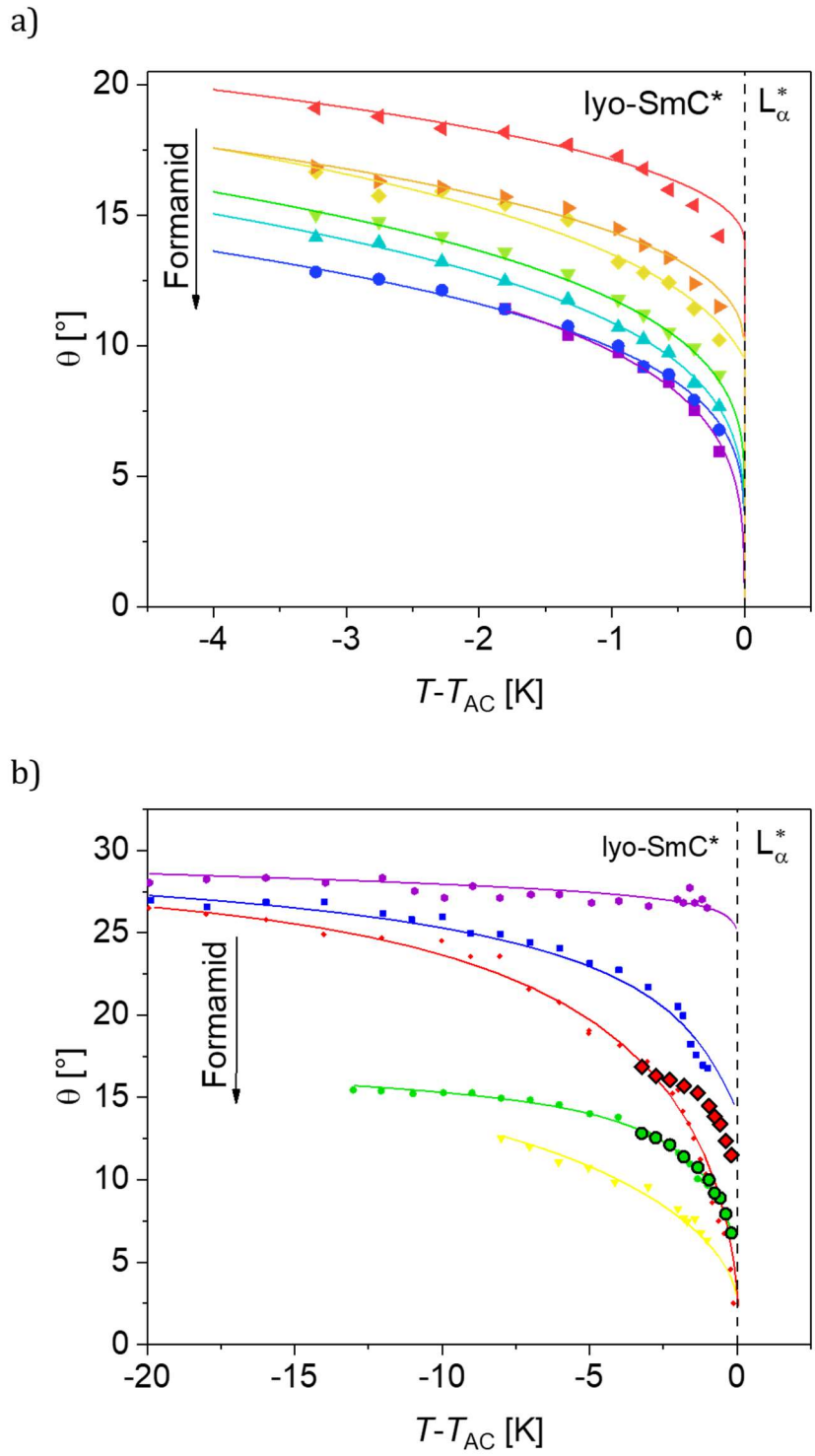


Abbildung B2: a) Temperaturabhängige Messung des Direktorneigungswinkels des **G10**/Formamid-Systems in der lyo-SmC*-Phase unterhalb des Phasenübergangs in die lamellare L_{α}^* -Phase. b) Bestehende Messungen des Direktorneigungswinkels beider **G10**-Chargen nach [41]. Schwarz umrandet sind die Direktorneigungswinkel der neuen Charge, welche bei einem ähnlichen Lösemittelgehalt gemessen wurden wie die bereits bestehenden Werte (grün: 22 wt-%; rot: 19 wt-%).[43]

die Messungen der neuen **G10**-Charge (gemessen bis 3,25 K unterhalb der L_{α}^* -lyo-SmC*-Umwandlung). Abbildung A2 b) vergleicht bestehende Messungen beider **G10**-Chargen, welche einen vergleichbaren Lösemittelgehalt aufweisen. Die Messwerte der grünen Kurve (22 wt-%) ließen sich dabei exakt reproduzieren, aber auch die der roten Messpunkte (19 wt-%) zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Werte.

Anhang C:

Schichtdicke in Abhängigkeit des Lösemittelgehaltes

$$\begin{aligned}
 w_{\text{LM}} &= \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{Amph}} + m_{\text{LM}}} \cdot \frac{\rho}{\rho} \\
 &= \frac{m_{\text{LM}}/\rho}{m_{\text{Amph}}/\rho + m_{\text{LM}}/\rho} \\
 &= \frac{V_{\text{LM}}}{V_{\text{Amph}} + V_{\text{LM}}} \cdot \frac{A}{A} \\
 &= \frac{V_{\text{LM}}/A}{V_{\text{Amph}}/A + V_{\text{LM}}/A} \\
 &= \frac{d_{\text{LM}}}{d_{\text{Amph}} + d_{\text{LM}}}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow d_{\text{LM}} = \frac{d_{\text{Amph}} \cdot w_{\text{LM}}}{1 - w_{\text{LM}}}$$

$$d = d_{\text{Amph}} + \frac{d_{\text{Amph}} \cdot w_{\text{LM}}}{1 - w_{\text{LM}}}$$

$$d = \frac{d_{\text{Amph}}}{1 - w_{\text{LM}}}$$

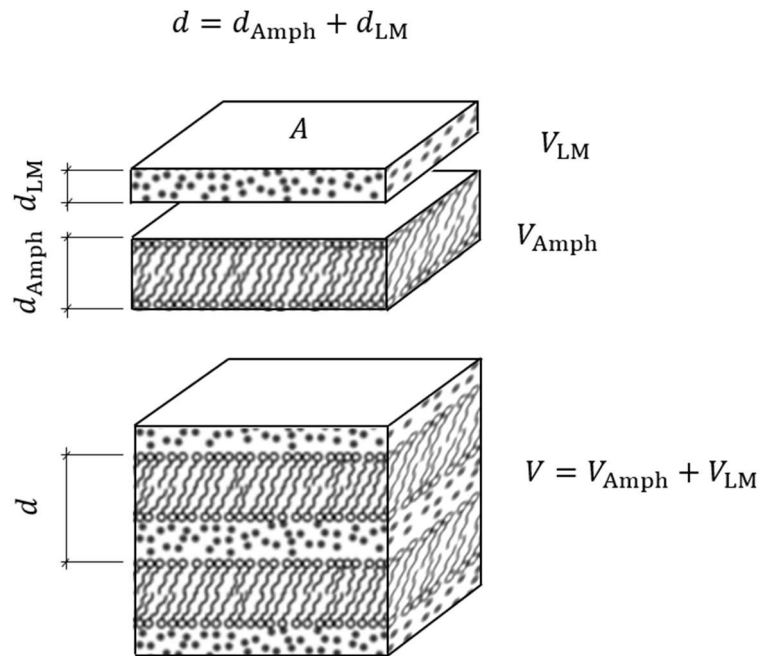


Abbildung C1: Schematische Darstellung eines Volumenelements (V) einer lyotrop lamellaren Phase, die sich aus Lösemittelschichten (LM: mit Volumenanteil V_{LM} ; partieller Schichtdicke d_{LM}) sowie amphiphiler Doppelschichten (Amph: mit Volumenanteil V_{Amph} ; partieller Schichtdicke d_{Amph}) zusammensetzt. Die Dichten der beiden Anteile werden dabei als identisch genähert ($\rho_{\text{Amph}} \cong \rho_{\text{LM}}$)