

Neue smektische Flüssigkristalle des `de Vries-
Typs´ mit terminalen Carbosilangruppen:
Einfluss der Nanosegregation auf Struktur, Dynamik
und Phasenumwandlung

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

Vorgelegt von
Carsten Müller, M.Sc.
aus Leonberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Frank Gießelmann
Mitberichter: Apl. Prof. Dr. Thomas Sottmann
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2019

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2019

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Gießelmann am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

Einzelne Aspekte dieser Arbeit wurden in Posterbeiträgen und Vorträgen auf nationalen und internationalen Tagungen sowie in Fachzeitschriften veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

„Optical birefringence in new nanosegregating smectic liquid crystals of the ‘de Vries’-type”, 42nd German Liquid Crystal Conference, Stuttgart, **2015**, Posterbeitrag

„Nanosegregation and its connection to ‘de Vries-like’ properties in smectic liquid crystals”, Joint Conference of the British and German Liquid Crystal societies, Edinburgh, **2016**, Posterbeitrag

„Nanosegregation and its connection to ‘de Vries-like’ properties in smectic liquid crystals”, International Liquid Crystal Conference, Kent State, **2016**, Vortrag

„Nanosegregation and its connection to ‘de Vries-like’ properties in smectic liquid crystals”, 2nd Joint German British Liquid Crystal Conference, Würzburg, **2017**, Posterbeitrag

„Switching dynamics and nanosegregation in carbosilane ‘de Vries’-type smectics”, 45th German Liquid Crystal Conference, Luxembourg, **2018**, Posterbeitrag

Publikationen

„The Influence of Carbosilane Nanosegregation on the Dynamics in 'de Vries-type' Liquid Crystals”, C. Müller, C. P. J. Schubert, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2703–2708.

„The design of smectic liquid crystals with an axially chiral biphenyl core”, Z. Ahmed, C. Müller, M. Holzwarth, C. Haegel, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1562–1566.

„Design of liquid crystals with ‘de Vries-like’ properties: structural variants of carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine mesogens”, C. P. J. Schubert, C. Müller, A. Bogner, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *Soft matter* **2017**, *13*, 3307–3313.

„Chiral 5-phenylpyrimidine liquid crystals with ‘de Vries-like’ properties: dependence of electroclinic effect and ferroelectric properties on carbosilane nanosegregation”, C. Schubert, C. Müller, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, C. P. J. Schubert, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8483–8489.

„First Examples of de Vries-like Smectic A to Smectic C Phase Transitions in Ionic Liquid Crystals”, N. Kapernaum, C. Müller, S. Moors, M. C. Schlick, E. Wuckert, S. Laschat, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 4116–4123.

„Electroclinic effect in a chiral carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine liquid crystal with 'de Vries-like' properties”, C. P. J. Schubert, C. Müller, M. D. Wand, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12601–12604.

Außerdem sind folgende Publikationen entstanden, die nicht direkt mit dem Thema dieser Dissertation zusammenhängen:

„Actuating thermo- and photo-responsive tubes from liquid crystalline elastomers”, L. B. Braun, T. Hessberger, E. Pütz, C. Müller, F. Giesselmann, C. A. Serra, R. Zentel, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9093–9101.

„Controlled preparation of amphiphilic triblock-copolyether in a metal- and solvent-free approach for tailored structure-directing agents“, A. Balint, M. Papendick, M. Clauss, C. Müller, F. Giesselmann, S. Naumann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2220–2223.

„Co-flow microfluidic synthesis of liquid crystalline actuating Janus particles”, T. Hessberger, L. B. Braun, F. Henrich, C. Müller, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8778–8786.

„Photoresponsive ionic liquid crystals based on azobenzene guanidinium salts”, E. Wuckert, M. D. Harjung, N. Kapernaum, C. Müller, W. Frey, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8382–8392.

„Flavylium salts: A blooming core for bioinspired ionic liquid crystals”, R. Forschner, J. Knelles, K. Bader, C. Müller, W. Frey, A. Köhn, Y. Molard, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12966–12980.

Erklärung zur Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Neue smektische Flüssigkristalle des `de Vries-Typs´ mit terminalen Carbosilangruppen: Einfluss der Nanosegregation auf Struktur, Dynamik und Phasenumwandlung“ 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.

Carsten Müller

Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gießelmann bedanken. Die Möglichkeit, ein hoch interessantes Thema in einem internationalen Projekt bearbeiten zu dürfen und sich frei entfalten zu können und trotzdem gut betreut zu sein, ist nicht selbstverständlich.

Bei Herrn Apl. Prof. Dr. Sottmann möchte ich mich für das Zweitgutachten und die hervorragende Betreuung im GRADUS Programm bedanken.

Frau Prof. Ludwigs danke ich herzlich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Nadia bedanke ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen einiger wichtiger Kapitel dieser Arbeit und für etliche Stunden, die sie aufgebracht hat, alle möglichen Probleme im Röntgenraum zu lösen sowie für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

Stefan möchte ich danken, da er sich um alle technischen Probleme gekümmert hat und in etlichen Diskussionen zu meinem Thema wertvolle Beiträge geleistet hat.

Ich bin davon überzeugt, dass ohne Boris nicht nur sämtliche Röntgengeräte längst hätten stillgelegt werden müssen.

Gabi möchte ich für die Betreuung der Labore und der DSC danken.

Den Werkstätten danke ich für die Konstruktion von so manchem Probenhalter oder Adapters.

Der gesamte Arbeitskreis hat eine überragende Atmosphäre, die nicht nur Nährboden für gute Forschung ist, sondern auch Freundschaften entstehen lässt.

Ich bin sicher, dass ich ohne das organisatorische Talent von Iris nicht mal mein Studium beendet hätte, geschweige dem eine Dissertation angefertigt hätte.

Meiner Familie und meiner Freundin Sarah möchte ich für den bedingungslosen Rückhalt und die Unterstützung in allen Lebenslagen danken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	x
Symbole	xii
1 Einleitung	2
1.1 Flüssigkristallphasen kalamitischer Flüssigkristalle	5
1.2 Chirale smektische Flüssigkristallphasen und ihre Eigenschaften	7
1.3 Smektische Flüssigkristalle vom 'de Vries'-Typ	12
2 Zielsetzung	18
3 Experimentelle Methoden und Techniken	20
3.1 Polarisationsmikroskopie	20
3.1.1 Probenpräparation für polarisationsoptische Experimente	22
3.1.2 Polarisationsmikroskopische Bestimmung des Direktorneigungswinkels	23
3.1.3 Bestimmung der optischen Doppelbrechung mithilfe eines Kompensators	26
3.2 Elektro-optische Messungen	28
3.3 Bestimmung der spontanen Polarisation	34
3.4 Röntgenbeugung	35
3.5 Dielektrische Spektroskopie	40
4 Untersuchte Materialien	48
5 Ergebnisse und Diskussion	50
5.1 Induktion von 'de Vries' Verhalten durch Carbosilan-Endgruppen verschiedener Länge	50
5.1.1 Spezielle Grundlagen: Charakterisierung von Flüssigkristallen mittels Röntgenbeugung	50
5.1.2 Röntgenografische Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2	55
5.1.3 Ergebnisse	59
5.2 Die Phasenumwandlung in carbosilan-terminierten Flüssigkristallen	90
5.2.1 Spezielle Grundlagen: Das LANGEVIN Modell zum elektro-optischen Verhalten von 'de Vries' Flüssigkristallen	90
5.2.2 Ergebnisse	98

5.3	Einfluss der Carbosilan-Nanosegregation auf dynamische Eigenschaften	108
5.3.1	Spezielle Grundlagen: Dielektrische Relaxationsprozesse in Flüssigkristallen	108
5.3.2	Ergebnisse.....	112
6	Zusammenfassung	120
7	Summary	124
8	Literatur	128
	Anhang	II

Abkürzungsverzeichnis

Cr	kristalline Phase; engl. <u>c</u> rystalline
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie
ECE	elektrokliner Effekt; engl. <u>e</u> lectro <u>c</u> linic <u>e</u> ffect
FLC	Ferroelektrischer Flüssigkristall; engl. <u>f</u> erroelectric <u>l</u> iquid <u>c</u> rystal
FLCD	Ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay; engl. <u>f</u> erroelectric <u>l</u> iquid <u>c</u> rystal <u>d</u> isplay
Iso	isotrope Phase
ITO	Indiumzinnoxid; engl. <u>i</u> ndium <u>t</u> in <u>o</u> xide,
LC	Flüssigkristall; engl. <u>l</u> iquid <u>c</u> rystal
N	nematische Phase
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion; engl. <u>o</u> rientational <u>d</u> istribution <u>f</u> unction
POM	Optische Polarisationsmikroskopie; engl. <u>p</u> olarizing <u>o</u> ptical <u>m</u> icroscopy
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung; engl. <u>s</u> mall <u>a</u> nge <u>x</u> -ray <u>s</u> cattering
SmA	smektische A-Phase
SmB	smektische B-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmC*	chirale Variante der SmC-Phase
SmF	smektische F-Phase
SmI	smektische I-Phase
SmX	unbekannte (höhergeordnete) Phase
SSFLC	Oberflächenstabilisierter ferroelektrischer Flüssigkristall; engl. <u>s</u> urface <u>s</u> tabilized <u>f</u> erroelectric <u>l</u> iquid <u>c</u> rystal

Symbole

2θ	Beugungswinkel
A	Amplitude
\mathcal{A}	Analysator
A_1, A_2	Flächeninhalte bei der Bestimmung Spontanpolarisation
A_E	Elektrodenfläche der LC-Zelle
C	Kapazität
C_2	zweizählige Drehachse/ Punktgruppe mit zweizähliger Drehachse
C_{2h}	Punktgruppe mit zweizähliger Drehachse und horizontaler Spiegelebene
C_∞	unendlichzählige Drehachse
d	smektische Schichtdicke
D	Molekülbreite
D_∞	diedrische Punktgruppe mit unendlichzähliger Drehachse
$D_{\infty h}$	diedrische Punktgruppe mit unendlichzähliger Drehachse und horizontaler Spiegelebene
d_A	Schichtdicke in der SmA-Phase
d_{AC}	smektische Schichtdicke am SmA-SmC-Phasenübergang
d_C	Schichtdicke in der SmC-Phase
d_{zelle}	Zelldicke der Flüssigkristallzelle
\mathbf{E}	elektrisches Feld
E_0	Amplitude des elektrischen Wechselfeldes
E_0^θ	winkelunabhängige Hintergrundintensität
f	Frequenz des elektrischen Feldes

$f(\beta)$	Orientierungsverteilungsfunktion
f_{2n}	Entwicklungskoeffizienten der Reihenentwicklung nach [94]
f_n	Frequenz eines dielektrischen Relaxationsprozess
g_2	Paarverteilungsfunktion
I	Intensität (Röntgen und optische Experimente)
I_{001}, I_{002}	Intensitäten der smektischen Schichtreflexe erster und zweiter Ordnung)
I_P	Polarisationsumkehrstrom
\mathbf{k}'	Wellenvektor der abgelenkten Welle
\mathbf{k}_0	Wellenvektor der eingestrahnten Röntgenstrahlung
L	Moleküllänge
L_{eff}	effektive Moleküllänge
\mathbf{m}	Moleküllängsachse eines einzelnen Moleküls
$m_{P\theta}$	Steigung der Auftragung der Polarisation gegen den TiltwinkelSym
\mathbf{n}	Direktor einer Flüssigkristallphase
p	Größe des Dipolmoments einer korrelierten Tiltomäne
\mathbf{P}	Polarisation
P	Betrag der Polarisation
\mathcal{P}	Polarisator
P_{GGW}	Gleichgewichtspolarisation
p_h	Helixganghöhe/ helikaler pitch einer chiralen SmC*-Phase
\mathbf{P}_s	spontane Polarisation einer chiralen SmC*-Phase, spontane Polarisation
P_s	Betrag der spontanen Polarisation
\mathbf{q}	Beugungsvektor/ Streuvektor
q	Betrag des Streuvektors/Beugungsvektors

R	Reduktions-Wert (reduction factor) zur Quantifizierung des `de Vries´-Characters
S_2	Orientierungsordnungsparameter/ Nematischer Ordnungsparameter
SK	Schichtkontraktion
t	Zeit
T	Temperatur
T_{AC}	Umwandlungstemperatur der SmA-SmC Phasenumwandlung
T_{NI}	Umwandlungstemperatur der N-Iso Phasenumwandlung
U	freie Energie
$\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$	Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems
\mathbf{z}	Schichtnormale einer smektischen Phase
z_i	Positionen der Molekülschwerpunkte entlang \mathbf{z}
α	Phenomenologischer Paramter des LANGEVIN Modells
α_n	Verteilungsparameter der Cole-Cole Gleichung
β	Winkel zwischen der Moleküllängsachse \mathbf{m} und dem Direktor \mathbf{n}
Γ	Gangunterschied
γ, γ'	Schwingungsrichtung in Richtung größeren Brechungsindex der Probe bzw. des Kompensatorkristalls
γ_n	Rotationsviskosität
δ	Phasenverschiebung
Δn	optische Doppelbrechung
Δn_0	Doppelbrechung ohne elektrisches Feld
Δn_{AC}	optische Doppelbrechung am SmA-SmC-Phasenübergang
Δn_{max}	maximale Doppelbrechung

Δs	Gangunterschied zwischen abgelenkten Wellenzügen bei der Röntgenbeugung
$\delta\theta$	induzierter Direktorneigungswinkel
ϵ', ϵ''	Realteil- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_∞	Permittivität bei hohen Frequenzen
ϵ_r	relative dielektrische Permittivität
$\zeta_\perp, \zeta_\parallel$	Korrelationslänge parallel bzw. senkrecht zum Direktor
θ	Direktorneigungswinkel/ Tiltwinkel
θ_{ew}	von der Schichtschumpfung erwarteter Tiltwinkel
θ_K	Konusöffnungswinkel des Konus in der SmA*-Phase beim LANGEVIN-Modell
$\theta_{K,min}, \theta_{K,max}$	minimaler und maximaler Konusöffnungswinkel beim LANGEVIN Modell
θ_{opt}	Tiltwinkel bestimmt durch optische Methoden
λ	Wellenlänge
σ	Leitfähigkeitsterm
Σ	Translationsordnungsparameter/ smektischer Ordnungsparameter
τ	Relaxationszeit eines dielektrischen Relaxationsprozesses
ϕ	Azimutwinkel des Konus beim LANGEVIN Modell
χ	dielektrische Suszeptibilität
χ', χ''	Real- und Imaginärteil der dielektrischen Suszeptibilität
χ_r	Azimuthwinkel in 2D Röntgendiffraktogramme
χ_{SM}	Dielektrische Suszeptibilität der 'Soft Mode'
ψ	Winkel zwischen dem Direktor \mathbf{n} und der Polarisationsenebene des Analysators

ω	Kreisfrequenz des rotierenden Analysators
ω_n	Kreisfrequenz der dielektrischen Relaxation

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Flüssigkristallen, genauer mit smektischen Flüssigkristallen des 'de Vries'-Typs. Sie sind sowohl für die Forschung als auch die technische Anwendung relevant und erwecken seit ihrer Entdeckung ein reges Interesse. Ihre elektro-optischen Eigenschaften machen sie für elektro-optische Anwendungen wie Displays, Licht-Schalter und ähnlichem nützlich. Die besonderen Strukturen, Mechanismen und Phasenumwandlungen machen sie interessant für die chemische, physikalische und materialwissenschaftliche Forschung.

In den einleitenden Kapiteln werden zunächst die gängigen Flüssigkristallphasen vorgestellt, bevor die Besonderheiten chiraler smektischer Phasen im Vordergrund stehen. Das Ergebniskapitel ist dann, wie der Titel dieser Arbeit schon suggeriert, in drei große Teile aufgeteilt, die sich mit dem Einfluss nanosegregrierender Molekülsegmente auf (i) die Phasenumwandlung, (ii) die Struktur und (iii) die Dynamik beschäftigt. Vor den Ergebniskapiteln erweitern kurze spezielle Grundlagen die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden. Sie zeigen die Anwendung der Methoden und Theorien auf speziellere Fragen im Zusammenhang mit Flüssigkristallen.

Flüssigkristallphasen (LC-Phasen), auch Mesophasen genannt, werden als der vierte Aggregatzustand angesehen. Sie sind definiert als „ein mesomorpher Zustand mit Orientierungsfernordnung und teilweise oder vollständig fehlender Positionsfernordnung“ [1, 2]. Sie liegen damit zwischen gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten und der kristallinen Phase. Sie sind aus anisometrischen Bausteinen aufgebaut, den sogenannten Mesogenen, und bestehen z.B. aus stäbchenförmigen (kalamitischen), scheibenförmigen (diskotischen), bananenförmigen (sogenannten 'bent-core' Molekülen) oder brettförmigen (sanidischen) Molekülen oder Aggregaten [1, 3]. Diese, von der Kugelform abweichende Form, ist nötig, um die Orientierungsfernordnung,

als ein notwendiges Charakteristikum der LC-Phasen, zu realisieren. Die Orientierungsfernordnung besagt, dass sich die Hauptträgheitsachsen (Moleküllängsachsen bei calamitischen Mesogenen) unabhängig von der Position der Molekülschwerpunkte im zeitlichen und räumlichen Mittel parallel zueinander ausrichten. Die Richtung dieser Vorzugsorientierung definiert den Direktor \mathbf{n} der LC-Phasen. In einigen LC-Phasen tritt zusätzlich zur Orientierungsfernordnung eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte in einer, zwei oder sogar drei Raumrichtungen auf (z.B. [4, 5]). Die Orientierungsfernordnung kann mithilfe des Orientierungsordnungsparameters S_2 quantifiziert werden. Er ergibt sich aus dem zeitlichen oder räumlichen Mittelwert von $\langle \cos^2 \beta \rangle$. Der Winkel β wird von der Hauptträgheitsachsen \mathbf{m} der Mesogene und dem Direktor \mathbf{n} eingeschlossen [6]:

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

S_2 nimmt Werte zwischen $-1/2$ und 1 an, wobei $-1/2$ für ein System steht, bei dem die Achsen aller Teilchen perfekt senkrecht zum Direktor \mathbf{n} stehen (z.B. Nanopartikel, die sich perfekt senkrecht in einer LC-Matrix orientieren oder flüssigkristalline Elastomere in Hohlkugelform (shells))[7]), 0 steht für eine isotrope Phase (Iso-Phase) ohne Vorzugsrichtung und 1 steht für eine Phase mit perfekter Orientierungsfernordnung parallel zu \mathbf{n} .

Auf Grund der Orientierungsfernordnung kommt es zu einer Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften, wie etwa des Brechungsindex, der Viskosität oder Permittivität. Die Anisotropie des Brechungsindex führt in LC-Phasen zur Ausbildung der optischen Doppelbrechung, einer Eigenschaft, die sonst von Kristallen bekannt ist. Die Entstehung der optischen Doppelbrechung ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt:

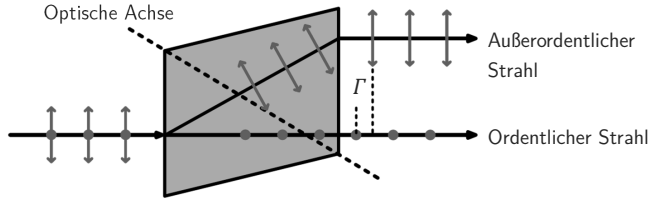


Abbildung 1.1: Skizze zur Entstehung der optischen Doppelbrechung. Sind die optische Achse und der einfallende Strahl nicht parallel, wird der Strahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen aufgespalten und unterschiedlich gebrochen. Beim Austritt führt die Phasendifferenz i.A. zu elliptisch polarisiertem Licht (nach [9]).

Trifft linear polarisiertes Licht der Wellenlänge λ auf ein optisch anisotropes Medium, so wird der Strahl in zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Strahlen aufgespalten. Der sogenannte ordentliche Strahl wird gemäß dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz abgelenkt, während der außerordentliche Strahl auf Grund der Anisotropie auch bei senkrechtem Einfall gebrochen wird. Im Allgemeinen haben die beiden Strahlen eine unterschiedliche Weglänge innerhalb des Mediums zurückgelegt. Außerdem unterscheiden sich die Ausbreitungsgeschwindigkeiten des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls, weshalb es beim Austritt aus dem Material zu einem Gangunterschied Γ kommt. Die beiden Strahlen interferieren und abhängig vom Gangunterschied kommt es zu zirkular ($\Gamma = n \cdot \lambda/4$), linear ($\Gamma = n \cdot \lambda/2$) oder elliptisch polarisiertem Licht ($\Gamma \neq n \cdot \lambda/4$ oder $\Gamma \neq n \cdot \lambda/2$) (z.B. [8–11]). Durch die Interferenz entstehen außerdem unterschiedlich stark ausgeprägte Farben, die mithilfe eines MICHEL-LÉVY Charts bereits eine grobe Einschätzung der Doppelbrechung erlauben [12]. In uniaxiale LC-Phasen ist die optische Doppelbrechung proportional zum Orientierungsordnungsparameter S_2 [5, 13, 14]:

$$\Delta n \propto S_2 \quad (1.2)$$

Die Molekülschwerpunkte zeigen im Gegensatz zu ihren Hauptträgheitsachsen keine 3D-Fernordnung und liegen nicht wie in einem Kristall auf festen Gitterplätzen. Damit sind LC-Phasen fließfähig und verhalten sich ebenso wie Flüssigkeiten. Sie kombinieren also die Eigenschaften von Kristallen mit denen von gewöhnlichen Flüssigkeiten, was sie für eine Vielzahl von Anwendungen, auch jenseits der Displayindustrie, interessant macht [15].

Man unterscheidet thermotrope, lyotrope und barotrope LC-Phasen. Dabei treten die Mesophasen in Abhängigkeit der Temperatur, der Konzentration eines Lösemittels oder dem Druck auf. In dieser Arbeit werden ausschließlich thermotrope LC-Phasen behandelt, die aus kalamitischen Molekülen aufgebaut sind.

1.1 Flüssigkristallphasen kalamitischer Flüssigkristalle

Die einfachste LC-Phase kalamitischer LCs ist die nematische Phase (N). Neben der Orientierungsfernordnung tritt hier lediglich flüssigkeitsähnliche Positionsnaheordnung in allen drei Raumrichtungen auf, wie in Abbildung 1.2 (links) verdeutlicht ist. Sie ist die fluideste Mesophase.

Mesophasen, in denen „die Moleküle in Schichten angeordnet sind und eine eindimensionale periodische Struktur bilden“ [1, 2], werden smektische LC-Phasen genannt. Die zusätzlich zur Orientierungsfernordnung auftretende Positionsfernordnung führt zu einem Stapel aus fluiden Schichten und damit zu einer eindimensionalen Dichtewelle. Ist in einer smektischen Phase der Direktor \mathbf{n} parallel zur Schichtnormalen \mathbf{z} , spricht man von einer SmA-Phase (Abbildung 1.2 Mitte), schließen \mathbf{n} und \mathbf{z} einen Winkel ein, handelt es sich um eine SmC-Phase (Abbildung 1.2 rechts). Der Winkel θ zwischen Direktor und Schichtnormaler wird Direktoreineigungswinkel oder Tiltwinkel genannt.

Die Positionsfernordnung kann durch den Translationsordnungsparameter oder auch smektischen Ordnungsparameter Σ quantifiziert werden. Er hängt wie folgt von der Position z_i der Molekülschwerpunkte entlang der Schichtnormalen \mathbf{z} und der smektischen Schichtdicke d ab [16, 17]:

$$\Sigma = \left\langle \cos \frac{2\pi z_i}{d} \right\rangle \quad (1.3)$$

Zusätzlich zu den beiden fluiden smektischen Phasen (SmA und SmC) führt eine Fernordnung innerhalb der Schichten zu sogenannten höher geordneten smektischen Phasen (SmB, SmF und SmI) oder auch gestörten Kristallen (soft crystals). Die Struktur der N-, sowie die beiden fluiden smektische Phasen, ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

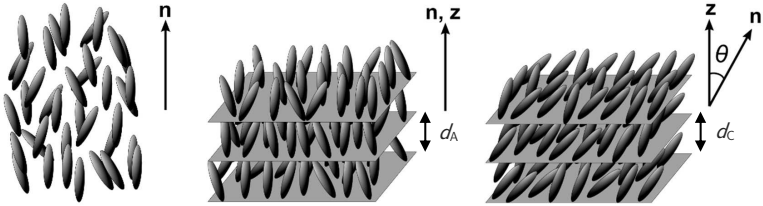


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der N- (links), SmA- (Mitte) und SmC-Phase (rechts) kalamitischer Flüssigkristalle und Definition des Direktors \mathbf{n} , der Schichtnormalen \mathbf{z} , des Direktorneigungswinkels θ und der Schichtdicke in der SmA-Phase d_A bzw. der SmC-Phase d_C .

1.2 Chirale smektische Flüssigkristallphasen und ihre Eigenschaften

Chirale smektische A- und C-Phasen unterscheiden sich wesentlich von ihren achiralen Varianten. Der Grund dafür liegt in der lokalen Symmetrie der Phasen. Die achirale SmA-Phase zeigt $D_{\infty h}$ Symmetrie, wie in Tabelle 1.1 verdeutlicht wird. Die unendlichzählige Drehachse verläuft parallel zum Direktor \mathbf{n} . Senkrecht zu dieser Drehachse befindet sich die Spiegelebene, die zusätzlich unendlich viele zweizählige Drehachsen enthält [18]. Diese hohe Symmetrie ermöglicht keinerlei polare Achsen. Die achirale SmC-Phase hingegen weist eine deutlich reduzierte Symmetrie auf. Durch die Neigung des Direktors \mathbf{n} gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{z} geht die Spiegelebene senkrecht zu \mathbf{z} verloren. Von den unendlich vielen C_2 -Achsen bleibt nur die übrig, die senkrecht zu \mathbf{z} und \mathbf{n} ist. Zusammen mit der Spiegelebene in der \mathbf{n} - \mathbf{z} -Ebene ergibt sich die C_{2h} Punktgruppe. Auch hier lässt sich auf Grund der Symmetrie keine polare Achse ausmachen.

Im Falle der chiralen SmC-Phase, SmC* genannt, reduziert sich die Symmetrie weiter. Durch die chiralen Moleküle entfällt die Spiegelebene, die durch \mathbf{n} und \mathbf{z} aufgespannt wird. Die lokale Symmetrie reduziert sich zu C_2 und die verbleibende C_2 -Achse wird zu einer polaren Achse. R. Meyer erkannte diesen Zusammenhang bereits 1974 und schloss daraus, dass die SmC*-Phase zumindest eine lokale spontane Polarisation aufweisen muss, die senkrecht auf \mathbf{n} und \mathbf{z} steht [19–21]:

$$\mathbf{P}_s \propto \mathbf{n} \times \mathbf{z} \quad (1.4)$$

Für den Betrag P_s der spontanen Polarisation gilt entsprechend:

$$P_s \propto \sin \theta \quad (1.5)$$

Tabelle 1.1: Zusammenfassung der Symmetrieoperationen und lokalen Punktgruppen für die SmA, SmA*, SmC und SmC*-Phasen. Die mittlere Spalte zeigt schematische Darstellungen der LC-Phasen. Chirale Moleküle sind durch einen Stern gekennzeichnet. In der rechten Spalte sind die Symmetrieachsen als Zylinder eingezeichnet; die unendlich vielen C_z -Achsen in der SmA- und SmA*-Phase sind als Ring gekennzeichnet, Spiegelebenen als Scheibe in der Papierebene. Erklärungen siehe Text (nach [18]).

Phase	Schematische Darstellung	Symmetrieoperationen und lokale Punktgruppen
SmA		 $D_{\infty h}$
SmA*		 D_{∞}
SmC		 C_{2h}
SmC*		 C_2

Im 'Bulk' ist diese Polarisation allerdings nicht messbar, da SmC*-Phasen eine weitere Besonderheit aufweisen, die achirale SmC-Phasen nicht zeigen. Die Chiralität äußert sich in einer helikalen Überstruktur, bei der der Direktor \mathbf{n} eine Verdrehung um die Schichtnormale \mathbf{z} zeigt. Das bedeutet, dass der Direktor in Richtung von \mathbf{z} präzediert. In Abbildung 1.3 (links) ist gezeigt, wie die Ausbildung dieser Helix dafür sorgt, dass auch die spontane Polarisation von Schicht zu Schicht rotiert und sich somit makroskopisch auslöscht. Die Helixganghöhe oder der 'pitch' p_h beschreibt die Periode dieser Helix.

Um also eine makroskopische Polarisation zu erhalten, muss diese Überstruktur unterdrückt werden. Dies gelang Clark und Lagerwall durch die Verwendung zweier Glassubstrate in geringem Abstand [22, 23]. Die Substrate sind polymerbeschichtet und sorgen für eine planare Orientierung der Mesogene (vgl. Kapitel 3.1.1). Diese Oberflächenstabilisierung unterdrückt die Helix, da durch den geringen Abstand der zwei Substrate nur zwei Orientierungen der Mesogene möglich sind. Die Helix kann sich zwischen den beiden Substraten also nicht entfalten.

Abbildung 1.3 (rechts) zeigt eine dieser Domänen, bei der \mathbf{P}_s aus der Papierebene zeigt und die Moleküle nach rechts geneigt sind. Bei der zweiten stabilen Konfiguration zeigt \mathbf{P}_s nach hinten und die Moleküle sind nach links geneigt. Hierdurch wird ein bistabiles elektrisches Schalten möglich, bei dem, mithilfe elektrischer Felder, senkrecht zu \mathbf{n} und \mathbf{z} zwischen den beiden Domänen hin- und hergeschaltet werden kann. Man spricht hier von ferroelektrischen Flüssigkristallen (FLC, engl. *ferroelectric liquid crystal*) oder auch SSFLC (*surface stabilized ferroelectric liquid crystal*).

Prinzipiell eignet sich dieser elektro-optische Effekt für besonders schnelle Displays, da beide Schaltzustände aktiv angesteuert werden. Diese sogenannten ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays (FLCD, engl. *ferroelectric liquid crystal display*) sind um ein Vielfaches schneller als die weit verbreiteten Flüssigkristallanzeigen (LCD,

engl. liquid crystal display), die auf nematischen LC basieren. Hier wird lediglich einer der beiden Schaltzustände aktiv angesteuert, der andere relaxiert durch die elastischen Rückstellkräfte. Allerdings sind FLCDs wegen des enormen Erfolgs der nematischen LCDs und auf Grund von charakteristischen Defekten, die bei der Orientierung dieser FLCs auftreten, nur ein Nischenprodukt. Wie diese Defekte entstehen und wie sie umgangen werden können, wird in Kapitel 1.3 diskutiert.

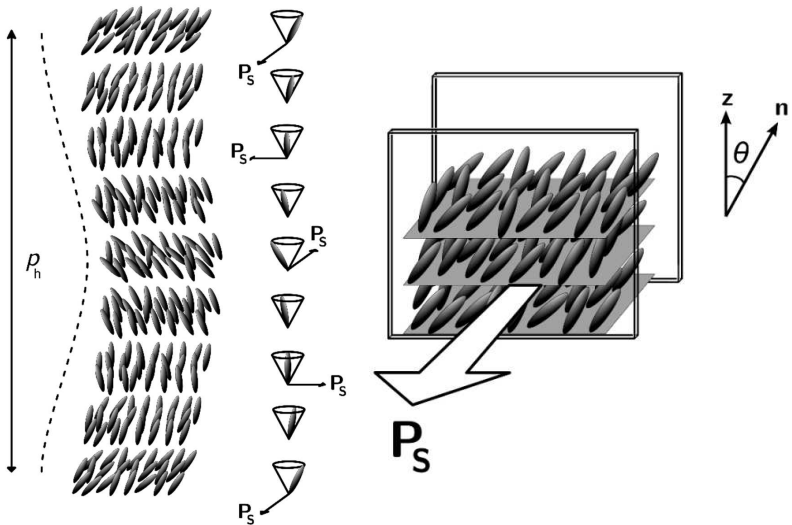


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung einer helikalen SmC*-Phase (links) mit helikalem pitch p_h und der oberflächenstabilisierten ferroelektrischen SmC*-Phase (rechts). Der Direktor \mathbf{n} ist gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{z} um den Tiltwinkel θ geneigt. Dies führt zu einer spontanen Polarisation \mathbf{P}_s die senkrecht zu \mathbf{z} und \mathbf{n} ist, da die helikale Überstruktur unterdrückt wird.

Neben den Besonderheiten der chiralen SmC*-Phase zeigen auch die darüberliegenden SmA*-Phasen chirale Effekte. Garoff und Meyer zeigten, dass beim Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zu den Schichten der SmA*-Phase eine kollektive

einheitliche Neigung des Direktors senkrecht zum elektrischen Feld E und zur Schichtnormalen erreicht wird [24]. Die Größe dieses induzierten Direktorneigungswinkels $\delta\theta$ steigt für niedrige Feldstärken linear mit der Feldstärke an. Für größere Feldstärken und für Temperaturen nahe der SmA*-SmC*-Umwandlung gibt es eine Abweichung von der Linearität. Der Grund für die feldinduzierte Neigung liegt wiederum in der Symmetrie der SmA*-Phase: Durch die chiralen Mesogene ist die Symmetrie der SmA* (D_∞) gegenüber der achiralen Variante ($D_{\infty h}$) reduziert. Die C_∞ Achse ermöglicht aber, wie bereits erwähnt, keine polaren Achsen und keine Ferroelektrizität. Ein polares elektrisches Feld jedoch reduziert die Symmetrie der ungestörten SmA*-Phase nach dem Curie Prinzip weiter zur polaren Punktgruppe C_2 , was der Symmetrie der SmC*-Phase entspricht. Dieses Symmetrieargument erlaubt einen Tilt senkrecht zur C_2 -Achse. Somit kann durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Feldes ein Direktorneigungswinkel induziert werden. Die SmA*-Phase ist dann nicht mehr von einer SmC*-Phase zu unterscheiden. Dieser Effekt wird elektrokliner Effekt (ECE, von engl. electroclinic effect) genannt [25–27]. Auf Grund der Symmetrieüberlegungen von Meyer et al. ist dieser ECE in allen smektischen Phasen vorhanden. Im Fall von SmA*-SmC*-Phasenumwandlungen ist er jedoch besonders groß, da der induzierte Tiltwinkel zur SmA*-SmC*-Phasenumwandlung hin divergiert, da die SmC*-Phase bereits einen intrinsischen Tilt besitzt. In LCs des 'de Vries'-Typs ist er außerdem häufig stark ausgeprägt [27, 28].

Da sich mit dem Direktor auch die optische Achse neigt, führt dies zu einem sehr schnellen, linear von der Feldstärke abhängenden elektro-optischen Effekt, der z.B. im Gegensatz zu ferroelektrischen Displays, Graustufen ermöglichen kann, ohne die Streifendefekte konventioneller FLCs in Kauf nehmen zu müssen.

1.3 Smektische Flüssigkristalle vom ‘de Vries’-Typ

Um zu verstehen, warum smektische LCs vom ‘de Vries’-Typ wichtig sind, müssen zunächst die in Kapitel 1.2 angesprochenen Nachteile herkömmlicher FLCs besprochen werden. In Abbildung 1.4 (oben) ist gezeigt, wie die Ausbildung des Tiltwinkels bei der SmA-SmC-Phasenumwandlung zu einer substantiellen Kontraktion der smektischen Schichtdicke in der SmC-Phase führt. Nimmt man als stark vereinfachtes Modell starre Moleküle an, sinkt die Schichtdicke proportional zu $\cos\theta$. Diese Schichtschumpfung im Zusammenspiel mit der Oberflächenverankerung der Moleküle in SSFLC-Zellen, führt zu charakteristischen Defekten in den Texturen, die ‘Chevrons’ genannt werden. Diese Defekte verschlechtern die optische Abbildungsleistung in elektro-optischen Anwendungen dramatisch. Nähere Informationen zu Chevron-Texturen finden sich z.B. in [29–34]. In der SmC*-Phase machen sich die ‘Chevrons’ durch Zickzack-Defekte bemerkbar, in der SmA*-Phase beim elektroklinen Schalten entstehen Streifen.

Die einzige vielversprechende Lösung scheint also die Verwendung von FLCs, ohne markante Schichtkontraktion zu sein. Die unerwartete Entdeckung dieser Klasse von smektischen Flüssigkristallen erzeugte ein reges Interesse und stimulierte die Entwicklung vieler Modelle zur Beschreibung der fehlenden Schichtschumpfung. Eines der ersten Modelle wurde von Adriaan de Vries vorgeschlagen. Bis heute werden Flüssigkristalle, die eine deutlich geringere Schichtschumpfung zeigen, als Flüssigkristalle des ‘de Vries-Typs’ bezeichnet.

Das besondere an diesen Flüssigkristallen ist, dass die Entstehung und der Anstieg des Tiltwinkels an einen substantiellen Anstieg der Orientierungsordnung gekoppelt ist [35–39]. Dieser Anstieg ist, zumindest zum Teil, für das Ausbleiben einer Kontraktion der smektischen Schicht verantwortlich [35, 40–45]. Es ist daher notwendig, dass die Orientierungsfernordnung in der SmA-Phase zunächst gering ist, um einen

deutlichen Anstieg von S_2 zu ermöglichen. Ein gemeinsames Merkmal der 'de Vries'-Materialien ist tatsächlich ein sehr geringer Orientierungsordnungsparameter S_2 und eine geringe Doppelbrechung Δn in der SmA-Phase. Abbildung 1.4 zeigt stark vereinfacht, wie sich die Schichtdicke konventioneller LCs (oben) von LCs des 'de Vries'-Typs (unten) unterscheiden. Da ohne ausreichende (Orientierungs-)Fernordnung kein flüssigkristallines Verhalten zu beobachten ist, zeigen diese Flüssigkristalle häufig eine sehr stark ausgeprägte Translationsfernordnung, die die Mesophasen stabilisiert.

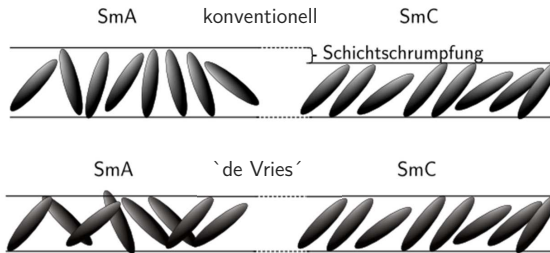


Abbildung 1.4: Repräsentation der Schichtschumpfung beim SmA-SmC Phasenübergang konventioneller Flüssigkristalle (oben) und schematische Darstellung des SmA-SmC Übergangs für LCs des 'de Vries'-Typs ohne Schichtschumpfung.

Abbildung 1.5 verdeutlicht diesen generellen Unterschied. Bei konventionellen LCs (Abbildung 1.5, links) ist die Orientierungsfernordnung die treibende Kraft und somit der primäre Ordnungsparameter. Beim Übergang zu smektischen Phasen folgt die Translationsordnung als sekundärer Ordnungsparameter [18, 42]. Phasenabfolgen Iso-N-SmA/SmC-Cr sind weit verbreitet.

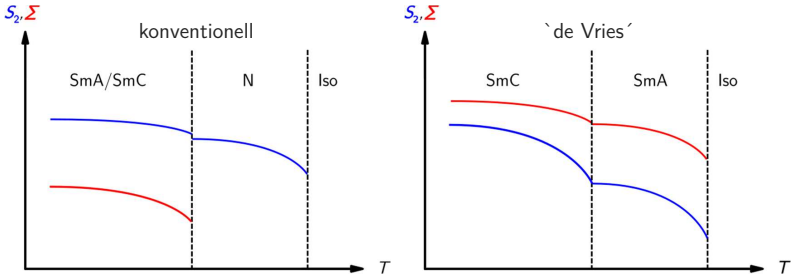


Abbildung 1.5: Temperaturabhängiger Verlauf der Ordnungsparameter S_2 und Σ für einen konventionellen LC mit Iso, N, SmA/SmC Phasensequenz und eines LC des 'de Vries-Typs' mit Iso, SmA, SmC Phasensequenz.

Bei 'de Vries'-Materialien (Abbildung 1.5, rechts) zeigt sich ein anderes Bild. Sie zeigen generell keine nematischen Phasen. Beim direkten Iso-SmA-Phasenübergang ist die Translationsordnung und damit der Translationsordnungsparameter Σ der primäre Ordnungsparameter [18, 42, 46]. Die Orientierungsordnung ist gering. Erst am SmA-SmC-Übergang steigt die Orientierungsordnung stark an und erreicht Werte, die für smektische Phasen typisch sind. Diese unübliche Kombination aus hoher Translationsordnung und niedriger Orientierungsordnung ist also eine wichtige Voraussetzung zur Induktion von 'de Vries'-Verhalten [18]. Eine theoretische Ableitung dieser Fälle findet sich in [40].

Theoretisch kann jedoch noch ein weiterer Faktor zu einer Reduktion der erwarteten Schichtschumpfung führen. Die effektive Moleküllänge L_{eff} ist im Allgemeinen ebenso temperaturabhängig wie die Schichtdicke und der Ordnungsparameter. Sie ergibt sich unter anderem aus der Konformation der Mesogene. Eine Änderung der Konformation mit der Temperatur kann also die effektive Moleküllänge verändern. Der weitaus wichtigere Parameter ist allerdings die Struktur der Schichten selbst. In vielen smektischen LCs und im speziellen bei LCs des 'de Vries'-Typs, bestehen die Schichten aus Doppelschichten oder partiellen Doppelschichten. Die effektive Moleküllänge ist dann maximal doppelt so groß wie die Mesogene. Wenn sich diese

Interdigitation der Mesogene ändert, beeinflusst dies die Schichtdicke der smektischen Phase. Nonnemacher et al. [35] führten die verschiedenen Größen, die die Schichtdicke beeinflussen in einer Gleichung zusammen:

$$d(T) = \frac{1}{3} L_{\text{eff}}(T)(S_2(T) + 2) \cos \theta(T) \quad (1.6)$$

Hierbei ist zu erkennen, dass wie bereits erwähnt, die Schichtdicke $d(T)$ proportional zu $\cos \theta$ abnimmt. Kompensiert werden kann diese Schichtkontraktion also theoretisch durch i) einen Anstieg des Orientierungsordnungsparameters und/oder ii) einen Anstieg der effektiven Moleküllänge L_{eff} . Bogner et al. [47] zeigten, dass im Allgemeinen eine Kombination beider Mechanismen für die Ausbildung von Vries'-Verhalten verantwortlich sein können.

Mit diesen Größen lässt sich ein Kennwert R definieren, der es möglich macht verschiedene Vries'-Materialien miteinander zu vergleichen. Hierfür vergleicht man den optisch bestimmten Tiltwinkel θ_{opt} mit dem Tiltwinkel $\theta_{\text{ew}}(T)$, den man aus der Schichtschumpfung erwarten würde:

$$R = \frac{\theta_{\text{ew}}(T)}{\theta_{\text{opt}}(T)} = \frac{\cos^{-1}(d_C(T)/d_{\text{AC}})}{\theta_{\text{opt}}(T)} \quad (1.7)$$

Da sowohl die Schichtdicke der SmC-Phase d_C als auch der Tiltwinkel θ_{opt} von der Temperatur abhängen, vergleicht man R -Werte meistens an dem Punkt, an dem die maximale Schichtschumpfung erreicht wird. Ein R -Wert von 1 entspricht dementsprechend ideal konventionellem Verhalten, ein R -Wert von 0 wäre ein perfektes Vries'-Material.

Ein Beispiel für die ausbleibende Schichtkontraktion ist in Abbildung 1.6 für den kommerziellen Flüssigkristall 8422 von 3M gezeigt. Der Verlauf der Schichtdicke d zeigt am SmA-SmC Phasenübergang nicht die Schichtschumpfung, die erwartet werden würde, wenn die Moleküle sich als starre Stäbchen mit dem gemessenen optischen Tiltwinkel neigen würden.

Schaut man sich die Struktur der Mesogene einiger gut untersuchter Vries'-Materialien in Abbildung 1.7 an, fällt sofort auf, dass die Moleküle alle besondere

Kopfgruppen besitzen. Diese Kopfgruppen reichen von Polysiloxanen zu Siloxanen [41, 43, 47–50], über perfluorierte Alkylketten [38] zu Silaneinheiten [37, 51–54]. Gemeinsam ist ihnen, dass diese Kopfgruppen mit dem Rest des Moleküls inkompatibel sind. Als Referenz ist noch DOBAMBC als konventioneller FLC gezeigt.

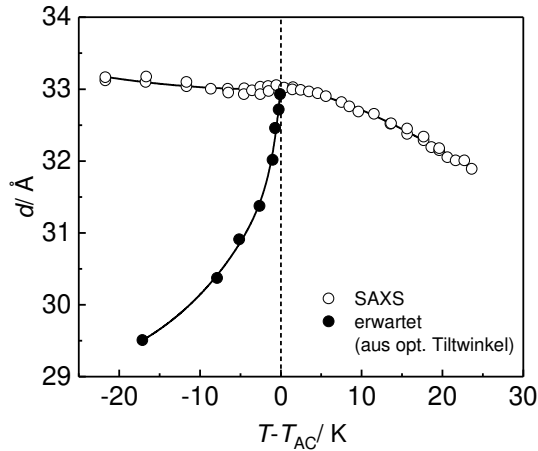


Abbildung 1.6: Verlauf der Schichtdicke d für einen smektischen Flüssigkristall des de Vries'-Typs (offene Kreise) und aus dem optischem Tiltwinkel erwarteter Verlauf der Schichtdicke unter Annahme starrer Stäbchen (ausgefüllte Kreise). Daten aus [18].

In dieser Arbeit werden Silaneinheiten für ein gezieltes Design von LCs des de Vries'-Typs [37, 52, 53, 55, 56] verwendet. Durch das Einführen dieser Kopfgruppen neigen die Substanzen zur Ausbildung von Subschichten, in denen diese Gruppen nanosegregiert vorliegen. Diese Nanosegregation in Schichten verstärkt die Translationsordnung und ermöglicht somit flüssigkristalline Phasen mit geringer Orientierungsfernordnung. Diese Designstrategie führte bereits zu etlichen Flüssigkristallen des de Vries'-Typs [38, 43, 47, 48, 56–58].

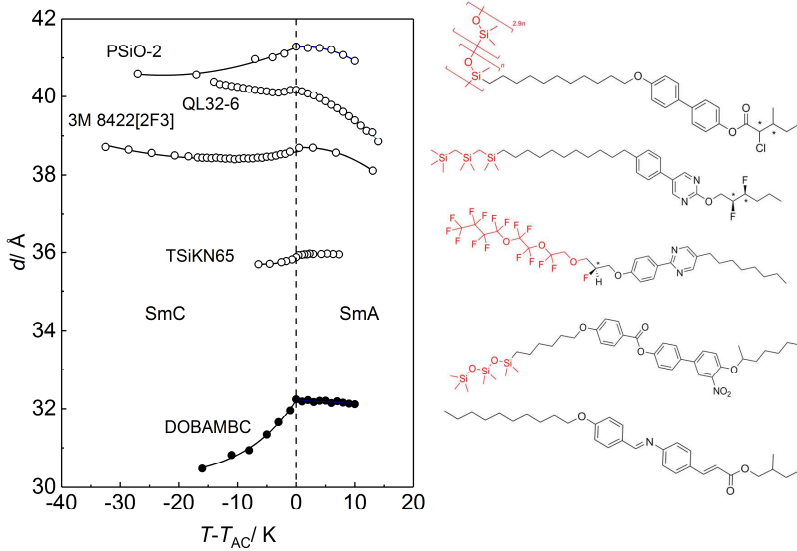


Abbildung 1.7: Links: Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke $d(T)$ aus [18]. Rechts: Strukturformeln der links gezeigten Materialien mit in rot gekennzeichneten nanosegregierenden Kopfgruppen.

2 Zielsetzung

In konventionellen Flüssigkristallen mit smektischer A- und C-Phase kontrahiert die Dicke der smektischen Schichten beim Übergang von der orthogonalen SmA-Phase in die SmC-Phase auf Grund der Neigung der Mesogene innerhalb der Schichten. Diese Schichtschumpfung führt zu charakteristischen Defekten und vermindert die optische Qualität beim Einsatz in elektro-optischen Bauteilen wie Displays. Smektische Flüssigkristalle, die eine deutlich verringerte Schichtschumpfung aufweisen, werden 'de Vries'-Flüssigkristalle genannt. In smektischen Flüssigkristallen des 'de Vries'-Typs ist der Anstieg des Direktorneigungswinkels in der SmC-Phase an einen deutlichen Anstieg der Orientierungsordnung gekoppelt. Dieser Anstieg der Orientierungsordnung ist einer der Hauptgründe für das Ausbleiben einer substantiellen Schichtschumpfung.

In den meisten 'de Vries'-Materialien weisen die Mesogene eine Kopfgruppe auf, die mit dem Rest des Moleküls chemisch inkompatibel ist. Dies führt zu einer Nanosegregation dieser Molekülbausteine in einer Subschicht. Neben perfluorierten Alkylketten, und Siloxanen werden seit kürzerer Zeit die chemisch und thermisch sehr stabilen terminalen Carbosilaneinheiten als Kopfgruppe verwendet. Der Einfluss dieser nanosegregierenden Einheiten auf die Struktur, die Phasenumwandlung sowie die Dynamik der ferroelektrischen Schaltprozesse ist jedoch nicht hinreichend untersucht. Diese Arbeit soll genau diese drei Punkte untersuchen.

- Es soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Länge und die chemische Verknüpfung der Carbosilaneinheiten auf die Struktur der SmA- und SmC-Phase und das 'de Vries'-Verhalten haben. Dafür soll eine Kombination aus optischen und röntgenografischen Methoden verwendet werden, um die

neuen Materialien vollständig zu charakterisieren. Ordnungsparameter, die optische Doppelbrechung, smektische Schichtdicken und Direktorneigungswinkel sollen untersucht werden, um den `de Vries´-Charakter zu quantifizieren und den Einfluss der nanosegregierenden Carbosilaneinheit zu identifizieren.

- Die elektro-optische Untersuchung des elektroklinen Effekts in der SmA*-Phase von `de Vries´-Materialien soll zeigen, ob hierbei ähnliche Trends gefunden werden können. Da die Kopplung auch in der SmA*-Phase des Direktorneigungswinkels an einen substantiellen Anstieg der optischen Doppelbrechung ein typisches Merkmal von Flüssigkristallen des `de Vries´-Typs ist, soll diese Kopplung untersucht werden. Außerdem soll, ein in der Literatur weit verbreitetes Modell zur Beschreibung des elektro-optischen Verhaltens dieser Materialien, kritisch geprüft und diskutiert werden.
- Zuletzt soll ein möglicher Einfluss der nanosegregierenden Carbosilaneinheit auf die Dynamik der ferroelektrischen Schaltprozesse untersucht werden. Wie beeinflussen die zusätzlichen Silan-Kopfgruppen die kollektiven dielektrischen Relaxationsprozesse in der ferroelektrischen LC Phase?

Das Zusammenspiel dieser Erkenntnisse soll eine gezielte Synthese neuartiger Materialien und damit eine Steuerung und Vorhersage der Materialeigenschaften ermöglichen.

3 Experimentelle Methoden und Techniken

3.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie (engl. polarizing optical microscopy, POM) ist eine der wichtigsten Techniken in der Erforschung der Flüssigkristalle. Bereits Otto Lehmann, ein Pionier der LC-Forschung, nutzte ein selbst konstruiertes Mikroskop, um die optischen Eigenschaften von Flüssigkristallen zu untersuchen [59]. Ein Polarisationsmikroskop, wie Abbildung 3.1 zeigt, unterscheidet sich von einem konventionellen Mikroskop im Wesentlichen durch die Verwendung zweier Linearpolarisatoren. Das von der Lichtquelle ausgestrahlte Licht wird durch den ersten Polarisator linear polarisiert und mithilfe des Kondensors auf die Probe fokussiert.

Die Probe liegt auf einem drehbaren Objektisch, der mit einem Heiztisch ausgestattet ist. Mehrere Objektive mit unterschiedlichen Vergrößerungsstufen vergrößern das Bild. Ein weiterer Linearpolarisator, auch Analysator genannt, befindet sich oberhalb der Objektive im Strahlengang und ist meistens um 90° gegenüber dem Polarisator verdreht (gekreuzte Polarisatoren). Das Bild wird mittels eines Okulars auf die Augen des Betrachters fokussiert oder wahlweise zu einer Digitalkamera oder weiterem Zubehör gelenkt.

Die gekreuzte Anordnung der Polarisatoren führt dazu, dass optisch isotrope Proben zu einem vollständig dunklen Abbild führen. Das linear polarisierte Licht des Polarisators kann den Analysator nicht passieren. Ist die Probe jedoch optisch anisotrop, kommt es also zu optischer Doppelbrechung in der Probe (vgl. Kapitel 1), entsteht im Allgemeinen elliptisch polarisiertes Licht. Da hierbei immer eine Komponente des Lichts den Analysator passieren kann, erscheint das Bild hell.

Flüssigkristalle sind optisch anisotrop und daher eignet sich die Polarisationsmikroskopie besonders, um Phasenumwandlungen und alle mit der Doppelbrechung verknüpfte Phänomene zu untersuchen. Auf Grund von Defekten und charakteristischen Direktorfeldern in Flüssigkristallen entstehen aussagekräftige Texturen, die analysiert werden können. Eine gute Übersicht über charakteristische Texturen findet sich z.B. in [60, 61]. Mithilfe zusätzlicher Bauteile wie Kompensatoren lassen sich einige physikalische Größen, wie z.B. die optische Doppelbrechung, direkt messen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Mikroskope sind ein Leica DM L mit Instec TS62 Heiztisch sowie ein Leica DM 27100 P mit Instec HCS302 Heiztisch.

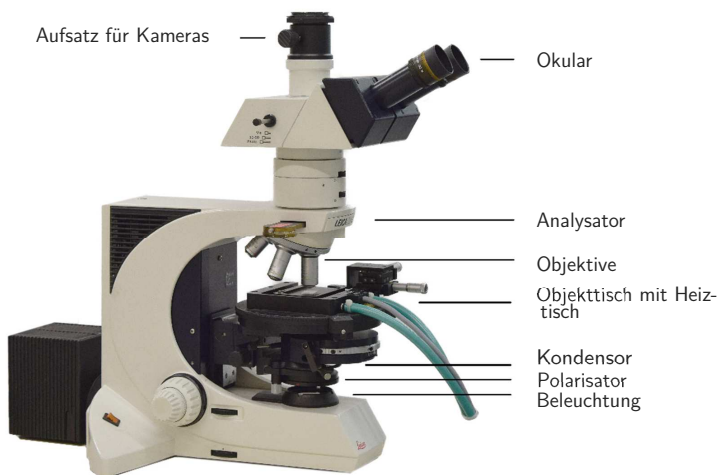


Abbildung 3.1: Typischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops am Beispiel eines Leica DM L.

3.1.1 Probenpräparation für polarisationsoptische Experimente

Für viele Untersuchungen und Messungen ist es wichtig, die Orientierung des Direktors der Mesophase zu kontrollieren. Hierzu gehört einerseits die Orientierung relativ zur Substratoberfläche. Es wird dabei zwischen planarer Orientierung, bei der die Mesogene parallel zur Substratoberfläche liegen und homeotroper Orientierung, bei der die Moleküle senkrecht oder fast senkrecht auf der Substratoberfläche stehen, unterschieden. Andererseits spielt die Oberflächenstabilisierung, also die Unterdrückung helikaler Überstrukturen (vgl. Kapitel 1.2), eine wichtige Rolle.

Für alle diese Fälle eignen sich spezielle Flüssigkristallzellen (AWAT Standard, Technische Militärakademie, Warschau). Ihr genereller Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Sie bestehen aus parallelen Glassubstraten, die mithilfe von Abstandhaltern (engl. *spacers*) auf eine definierte Zelldicke d_{zelle} gebracht werden. Um elektrische Felder anlegen zu können, werden beide Glassubstrate mit einer Indiumzinnoxidelektrode (engl. *indium tin oxide*, ITO) bedampft. Die Orientierung der LCs wird durch eine zusätzliche Beschichtung erreicht. Eine planare Orientierung wird häufig durch Polymere, wie Nylon oder Polyimid, erreicht. Für die homeotrope Orientierung kommen unbehandeltes Glas oder Tenside zum Einsatz.

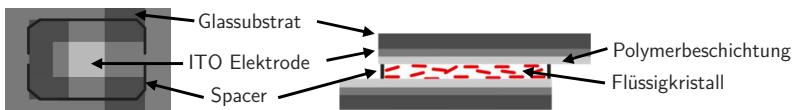


Abbildung 3.2: Skizze einer Flüssigkristallzelle in Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Die Zellen bestehen aus Glassubstraten die mit Indiumzinnoxid (ITO)-Elektroden bedampft und mit einer Orientierungsschicht aus Polymer beschichtet sind. Eine definierte Zelldicke d_{zelle} wird über einen Spacer eingestellt.

Um in planaren Zellen zusätzlich die Ausrichtung der Mesogene kontrollieren zu können, sind Zellen verfügbar, bei denen die Polymerbeschichtung in einer Richtung gerieben wurde. Diese Reibrichtung vermittelt eine makroskopische Orientierung des Direktors über die gesamte Zelle hinweg. Zum Befüllen der Zellen sind, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, Öffnungen in den Rand eingelassen. Durch Kapillarkräfte fließt der LC für gewöhnlich von alleine in die Zelle, sobald dieser in die fluide isotrope Phase geheizt wird. Diese einheitliche Orientierung ist für viele Messungen (Doppelbrechung Δn , Tiltwinkel θ , spontane Polarisation \mathbf{P}_s) essentiell. Ein Beispiel einer orientierten Probe ist anhand einer SmA-Phase in Abbildung 3.3 gezeigt.

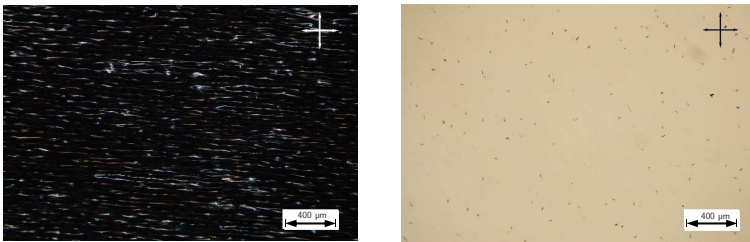


Abbildung 3.3: Beispiel eines smektischen Flüssigkristalls, der mithilfe der Oberflächenwechselwirkung in geriebenen, mit Nylon beschichteten Flüssigkristallzellen orientiert wurde. Links: Dunkelstellung (Optische Achse parallel zum Polarisator); rechts: Hellstellung (Optische Achse ca. 45° zu Polarisator und Analysator).

3.1.2 Polarisationsmikroskopische Bestimmung des Direktorneigungswinkels

Neben der Charakterisierung von LC-Phasen und Phasenübergängen eignet sich das Polarisationsmikroskop auch zur Messung einiger wichtiger Größen. Im Zusammenspiel mit geeigneten LC-Zellen (vgl. Kapitel 3.1.1) entstehen in SmC-Phasen Texturen, die die Bestimmung des so genannten optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} erlauben.

Beim Übergang einer SmA- zu einer SmC-Phase neigen sich die Moleküle relativ zur Schichtnormalen \mathbf{z} um den Winkel θ . Dabei steht den Molekülen theoretisch jede Neigungsrichtung senkrecht zu \mathbf{z} zur Verfügung, die Moleküle liegen also alle auf einem Konus[†] mit dem Öffnungswinkel θ , wie er in Abbildung 3.4 gezeigt ist.

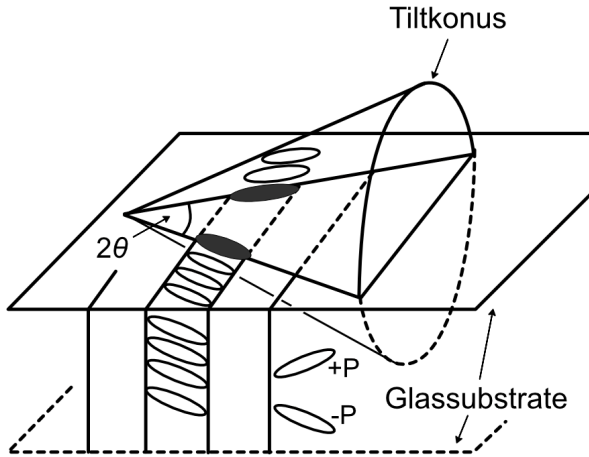


Abbildung 3.4: Veranschaulichung des Tiltkonus mit Öffnungswinkel θ und der Entstehung zweier Domänen in der SmC-Phase. Im chiralen Fall entsprechen die Tiltomänen auch Domänen mit entgegengesetzter Spontanpolarisation \mathbf{P}_s (nachgezeichnet von [62]).

In dünnen, planar orientierenden LC-Zellen entstehen genau zwei mögliche Orientierungen, welche dieselbe Energie und Wahrscheinlichkeit haben. Damit entstehen zwei mögliche Domänen, die eine unterschiedliche Richtung des lokalen Direktors aufweisen. Der Winkel zwischen den beiden Direktoren der Tiltomänen ist, wie in Abbildung 3.5 zu sehen, der doppelte Tiltwinkel. Da in diesen dünnen Zellen die helikale Überstruktur von chiralen SmC*-Phasen unterdrückt ist, ist diese Methode sowohl für chirale SmC*- als auch achirale SmC-Phasen geeignet.

[†] Der Tiltkonus der SmC-Phase ist nicht zu verwechseln mit dem Konus des LANGEVIN-Modells der SmA*-Phase aus Kapitel 5.2.1.

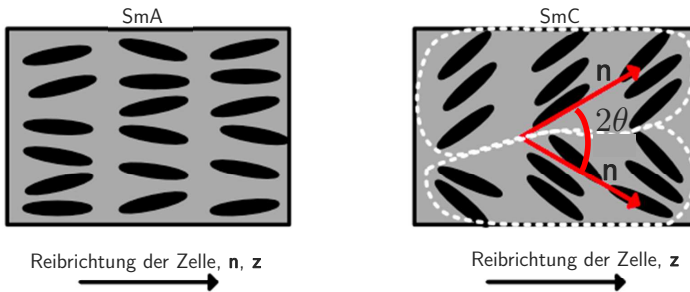


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Entstehung der Domänentextur in SmC- oder SmC*-Phasen. Das einheitliche Direktorfeld der SmA-Phase spaltet sich in der SmC-Phase in zwei Domänen entgegengesetzter Tiltrichtung auf. Der Winkel zwischen beiden lokalen Direktoren ist der doppelte optische Tiltwinkel.

Im Polarisationsmikroskop zeigen sich diese beiden Domänen durch unterschiedliche Helligkeitswerte. Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft die Dunkelstellung einer der Domänen. Durch Drehen der Probe und Bestimmung der maximalen Dunkelstellung (Orientierung des Direktors der jeweiligen Domäne ist parallel zum Polarisator oder Analysator) beider Domänen kann der Direktorneigungswinkel bestimmt werden.

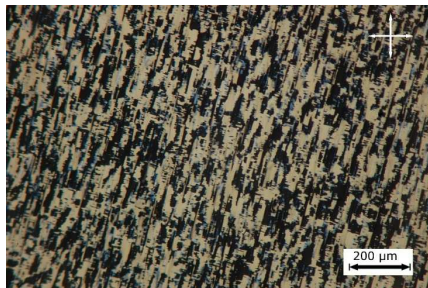


Abbildung 3.6: Beispiel einer Domänentextur einer SmC-Phase. Der lokalen Direktoren der hellen und der dunklen Domänen schließen einen Winkel von $2\theta_{\text{opt}}$ ein.

3.1.3 Bestimmung der optischen Doppelbrechung mithilfe eines Kompensators

Die optische Doppelbrechung Δn ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von LC-Phasen. Sie ist, wie in Kapitel 1 beschrieben, proportional zum Orientierungsordnungsparameter S_2 , in vielen Fällen aber deutlich einfacher als S_2 zu bestimmen.

Die Entstehung der optischen Doppelbrechung wird in Kapitel 1 beschrieben.

Eine einfache optische Methode zur Messung der Doppelbrechung bedient sich des Polarisationsmikroskops und eines Kompensators. Für diese Arbeit kam ein sogenannter Kippkompensator zum Einsatz, wie er in Abbildung 3.7 (links) skizziert ist. Dieser kann in den dafür vorgesehenen Tubusschlitz des Mikroskops eingeführt werden. Bei dieser, auf Berek [63] zurückgehenden Methode, wird ein optisch einachsiger Kristall in einem Gehäuse drehbar gelagert. Durch Kippen des Kompensatorkristalls lässt sich der optische Gangunterschied Γ stufenlos einstellen und über den Kippwinkel bestimmen. Dies ist in Abbildung 3.7 (rechts) gezeigt.

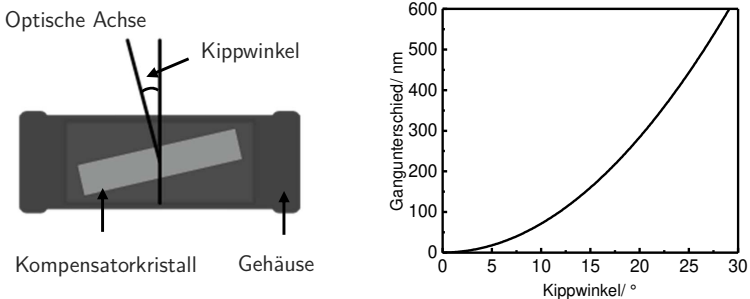


Abbildung 3.7: Aufbau eines Kippkompensators (links) und Abhängigkeit des Gangunterschieds vom Kippwinkel (rechts) für den verwendeten Leica Kompensator mit MgF_2 -Kristall.

Bei der richtigen Orientierung der Probe zum Kompensator kann der Gangunterschied, der von der Probe erzeugt wird, genau kompensiert und damit bestimmt werden.

Die Probe muss so orientiert werden, dass sie sich in einer der Diagonallagen befindet. Dies ist die Stellung maximaler Helligkeit, bei der die optische Achse einen Winkel von 45° mit den Polarisatoren einschließt. Die Orientierung der Probe und des Kompensators sind für alle Orientierungen zur Verdeutlichung in Abbildung 3.8 dargestellt.

Von den beiden Diagonallagen eignet sich jedoch nur eine zur Messung der Doppelbrechung. Bei dieser sogenannten Subtraktionslage kann der von der Probe verursachte Gangunterschied vom Kompensatorkristall kompensiert werden. Die Gangunterschiede von Probe und Kompensator subtrahieren sich und durch Kippen erscheint die Probe dunkel [64]. Liegt die Additionslage vor, kommt es nicht zur Kompensation. Die Probe wird beim Kippen des Kompensators nicht dunkel und die Gangunterschiede von Kompensator und Probe addieren sich. Die entstehenden Interferenzfarben werden blasser und gehen zunehmend in das Weiß höherer Ordnung über. Durch Drehen der Probe um 90° gelangt man wieder in die Subtraktionslage.

Mit dem verwendeten Leica-Kippkompensator lassen sich Gangunterschiede von bis zu fünf Mal der verwendeten Wellenlänge messen. Bei Kenntnis der Probendicke, die bei Verwendung der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten LC-Zellen der Zelldicke entspricht, lässt sich über

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d_{\text{Zelle}}} \quad (3.1)$$

die optische Doppelbrechung Δn bestimmen.

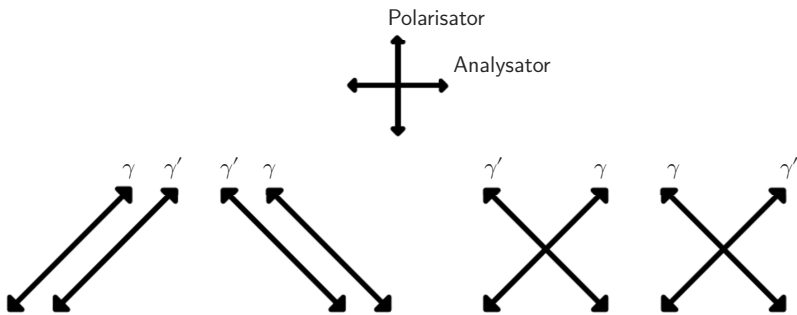


Abbildung 3.8: Visualisierung der Diagonallagen bei der Verwendung eines Kippkompensators. Dabei ist γ die Schwingungsrichtung in Richtung des größeren Brechungsindex der Probe und γ' die Schwingungsrichtung in Richtung des größeren Brechungsindex des Kompensators. Die beiden linken Bilder entsprechen den Additionslagen, die rechten Bilder den Subtraktionslagen. Nach [64].

3.2 Elektro-optische Messungen

Für die Charakterisierung von smektischen Flüssigkristallen des 'de Vries'-Typs sind Eigenschaften wie die Doppelbrechung und der Direktorneigungswinkel von zentraler Bedeutung. Um die simultane Messung dieser Größen zu ermöglichen, wurde ein elektro-optischer Aufbau (Abbildung 3.9) verwendet und im Rahmen dieser Arbeit und der vorangegangenen Masterarbeit [65] automatisiert.

Für die Messung wird monochromatisches rotes Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (HeNe-Laser, Linos Photonics, Göttingen) mithilfe eines Linearpolarisators (Glan-Thompson Prisma) und eines $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchens zirkular polarisiert. Das zirkular polarisierte Licht trifft dann auf die Probenzelle, die sich in einem Messingblock befindet, der mit einem Umwälzthermostaten (Julabo FH-25HP) auf etwa $0,05 \text{ K}$ genau beheizt wird. Eine doppelbrechende Probe verändert im Allgemeinen die Polarisation des Lichts.

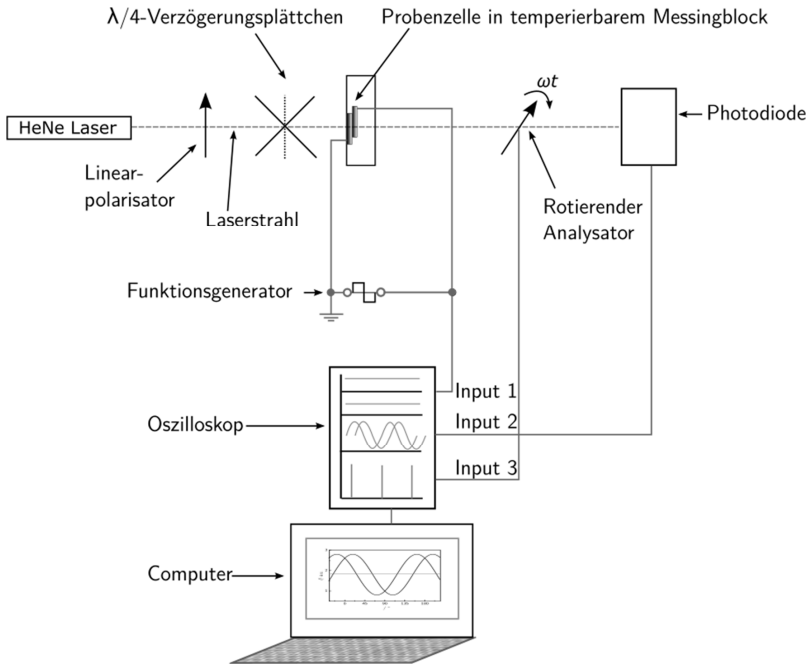


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau für die elektro-optischen Messungen des Direktor-
neigungswinkels θ und der optischen Doppelbrechung Δn . Mithilfe eines
Helium-Neon Lasers und einem Linearpolarisator sowie einer $\lambda/4$ -Verzö-
gerungsplatte wird zirkular polarisiertes Licht auf die Probenzelle geleitet.
Ein rotierender Linearpolarisator (Analysator) erzeugt dann eine Sinus-
funktion der Lichtintensität, die mit einer Photodiode detektiert und mit
einem Oszilloskop und einem Computer aufgezeichnet wird. Mit einem
Funktionsgenerator können elektrische Felder an die Probenzelle angelegt
werden (nach [66]).

Die winkelabhängige Intensität des austretenden Lichts wird über einen, mit einem
Elektromotor (Owis HeDL-5540 A02) angetriebenen, rotierenden Linearpolarisator
(Analysator, Glan Thompson Prisma), mithilfe einer Photodiode (Linos Photonics/
Spindler+Hoyer) detektiert. Der rotierende Analysator liefert über eingebaute Hall-
sonden ein elektrisches Triggersignal mit der Rotationsfrequenz ω des Analysators.
An die Probe kann über einen Funktionsgenerator (Kontron Elektronik 8021) ein

rechteckförmiges elektrisches Wechselfeld variabler Frequenz angelegt werden. Das Signal der Hall-Sonden, der angelegten Spannung und der Photodiode werden mit einem Digitaloszilloskop (Tektronix TDS460) ausgelesen und an ein selbst erstelltes Computerprogramm (LabView 8.2) übergeben. Der Aufbau ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt.

Eine Beispielmessung in der SmC*-Phase eines FLCs ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Zu erkennen ist die Intensität des durch den rotierenden Analysator transmittierten Lichtes in Abhängigkeit von ωt . Die beiden Messkurven entstehen durch die beiden, nacheinander vom elektrischen Feld angesteuerten, einheitlichen Domänen (vgl. Abbildung 3.4). Aufgrund der unterschiedlichen Richtung der spontanen Polarisation in unterschiedlichen Domänen, entsteht beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine einheitliche Textur einer einzigen Domäne.

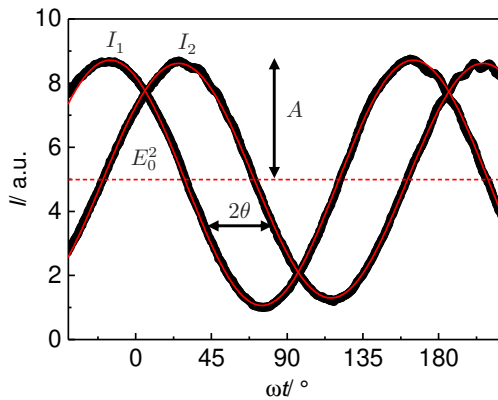


Abbildung 3.10: Beispielmessung zur simultanen Bestimmung der optischen Doppelbrechung Δn und des Direktorneigungswinkel θ einer ferroelektrischen SmC*-Phase. In Schwarz werden die Messpunkte des rotierenden Analysatoraufbaus und in Rot Anpassungen an Gleichungen (3.5) und (3.6) gezeigt.

Bei der Umkehr des elektrischen Feldes wird die andere Domäne angesteuert. Die beiden Domänen haben, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, aufgrund der unterschiedlichen Richtung des Direktors, gegeneinander verschobene Messkurven. Die simultane Auswertung der beiden Messkurven, die zu unterschiedlichen Polaritäten des elektrischen Feldes und damit zu unterschiedlichen Domänen gehören, liefert über die Amplitude die optische Doppelbrechung und über die relative Verschiebung der beiden Kurven zueinander den optischen Tiltwinkel.

Die transmittierte Intensität $I(t)$ zum Zeitpunkt t lässt sich im Allgemeinen durch folgende Gleichung beschreiben [67–69]:

$$I(t) = E_0^2 [1 - \sin(2\omega t - 2\psi)] \sin \delta \quad (3.2)$$

Hierbei ist E_0 die Amplitude des elektrischen Feldvektors des Lichtes, ω die Kreisfrequenz des rotierenden Analysators, ψ der Winkel zwischen dem Direktor \mathbf{n} und der Polarisationssebene des Analysators. Die Messkurven sind also aufgrund der Rotation des Analysators sinusförmig. Für die Phasenverschiebung δ von ordentlichem und außerordentlichem Strahl (vgl. Kapitel 1 und 3.1.3) gilt:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d_{\text{Zelle}} \quad (3.3)$$

mit der Doppelbrechung Δn und der Dicke der Probenzelle d_{Zelle} . Somit ergibt sich für die Amplitude A des Messsignals aus Gleichung (3.2):

$$A = E_0^2 \sin \delta \quad (3.4)$$

Für die absolute Bestimmung von Δn wird zunächst E_0^2 bestimmt. Dies ergibt sich als Gerade durch die Wendepunkte der sinusförmigen Messkurven für jede Temperatur. In oberflächenstabilisierten SmC*-Phasen liefern die beiden Tiltomänen ein um den doppelten Direktorneigungswinkel θ verschobenes Sinussignal. Beim ferroelektrischen Schalten erhält man für die beiden Richtungen des elektrischen Feldes also unterschiedliche Signale, die wie folgt beschrieben werden können:

$$I_1 = E_0^2 [1 - \sin(2\omega t - 2\psi + 2\theta)] \sin \delta \quad (3.5)$$

Für die andere Domäne gilt entsprechend:

$$I_2 = E_0^2 [1 - \sin(2\omega t - 2\psi - 2\theta)] \sin \delta \quad (3.6)$$

Abbildung 3.10 zeigt eine Beispielmessung der winkelabhängigen Intensität für die beiden Schaltzustände eines FLCs (nacheinander angesteuert). Durch Anpassungen dieser Messsignale an Gleichungen (3.5) und (3.6) mit einem geeigneten Computerprogramm (OriginLab 2016) kann so simultan der Direktorneigungswinkel θ und die optische Doppelbrechung Δn für die eingestellte Temperatur und elektrische Feldstärke bestimmt werden.

Hierbei gilt es zu beachten, dass mit der Amplitude A lediglich $\sin \delta$ bestimmt werden kann. Da die Gleichung auf Grund des Sinus allerdings unendlich viele Lösungen hat, muss der richtige Quadrant und damit die Größenordnung der Doppelbrechung durch eine einzelne Kontrollmessung mit dem Kippkompensator (vgl. Kapitel 3.1.3) ermittelt werden.

Da, vor allem beim elektroklinen Effekt in der SmA*-Phase, der induzierte Tiltwinkel stark von der elektrischen Feldstärke abhängt (vgl. Kapitel 1.2), können die Messungen sowohl temperaturabhängig, als auch feldabhängig durchgeführt werden. Hierfür werden bei konstanter Temperatur verschiedene elektrische Feldstärken eingestellt. Ein Beispiel einer temperaturabhängigen Messung der Doppelbrechung ist in Abbildung 3.11 für den thermotropen Standard Flüssigkristall 8OCB gezeigt. Es zeigt sich, dass die Werte sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen und sogar der minimale Anstieg der Doppelbrechung am N-SmA Phasenübergang gut wiedergegeben wird.

Bei der Wahl einer geeigneten Zeldicke gibt es Folgendes zu beachten: Je dicker die Zelle, desto größer ist der Gangunterschied und desto genauer lässt sich die Zeldicke und die Doppelbrechung bestimmen. Allerdings führen dickere Zellen dazu, dass die Doppelbrechung in Abhängigkeit der Temperatur häufig einen so großen Wertebereich überstreicht, dass innerhalb einer Temperaturreihe der Quadrant der Lösung

des Sinus in Gleichung (3.4) gewechselt werden muss. Die Zelldicken, die in dieser Arbeit verwendet wurden bewegen sich daher zwischen 1,6 und 10 μm . Die Genauigkeit der Bestimmung von Δn hängt damit stark von der Genauigkeit ab, mit der man die Zelldicke bestimmen kann. Die relativen Fehler sind jedoch sehr klein. Eine weitere kritische Größe ist die Güte und Einheitlichkeit der Direktorausrichtung. Um die Doppelbrechung messen zu können, muss sich der Flüssigkristall auch makroskopisch, im vom Laser illuminierten Bereich, einheitlich orientieren. Dafür wurden die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen LC-Zellen verwendet und für jede Substanz das geeignete Beschichtungsmaterial (Polyimid oder Nylon) ermittelt.

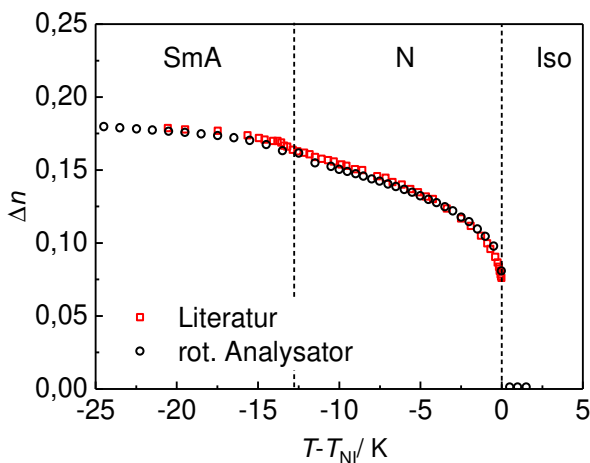


Abbildung 3.11: Beispielmessung der optischen Doppelbrechung $\Delta n(T)$ des thermotropen Standardflüssigkristalls 8OCB in einer 5 μm dicken Flüssigkristallzelle mit dem rotierenden Analysator Aufbau und Vergleich mit Literaturwerten von Kityk und Huber [70].

3.3 Bestimmung der spontanen Polarisation

Die spontane Polarisation P_s ist eine wichtige Größe bei der Charakterisierung ferroelektrischer Flüssigkristalle. Die Messung wird, wie in Kapitel 3.1.1 vorgestellt, in Flüssigkristallzellen durchgeführt. Nach der Dreieckfeld-Methode von Miyasato et al. [71] wird an die Zelle eine Dreiecksspannung angelegt und der Stromfluss durch die Zelle gemessen.

Das kapazitive Verhalten der gefüllten Zelle führt zu einer Stufe in der Stromantwort $I_P(t)$, ihr OHM'scher Widerstand zu einem linearen Anstieg bzw. Abfall der Stromstärke. Weist die Probe eine spontane Polarisation auf, führt diese bei ihrer Richtungsumkehr zu einem zusätzlichen Peak in $I_P(t)$, wie in Abbildung 3.12 b) zu sehen ist. Die Summe der Flächen, $A_1 + A_2$, unter den beiden Peaks ist direkt proportional zu P_s . Da die Elektrodenfläche A_E der Zellen bekannt ist, kann P_s direkt berechnet werden:

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{A_1 + A_2}{A_E} \quad (3.7)$$

Das Dreieckfeld wurde mit einem Funktionsgenerator (Kontron Elektronik 8021) erzeugt. Der Spannungsabfall wurde über einen Widerstand von 1 oder 10 k Ω gemessen und mit einem Digitaloszilloskop (Tektronix TDS460) aufgezeichnet. Die Temperatursteuerung erfolgte über einen Umwälzthermostaten (Julabo FH-25P) und einen Messingprobenhalter.

Mithilfe eines LabView Programms von Marco Grob wurden die Messungen ausgewertet und die Spontanpolarisation in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Die Amplitude des Dreiecksfeldes für die Umkehr von P_s wurde zwischen 2 und 10 V μm^{-1} gewählt, die Frequenz wurde bei 71 Hz festgelegt, um induktive Störungen durch das Stromnetz (50 Hz) zu vermeiden.

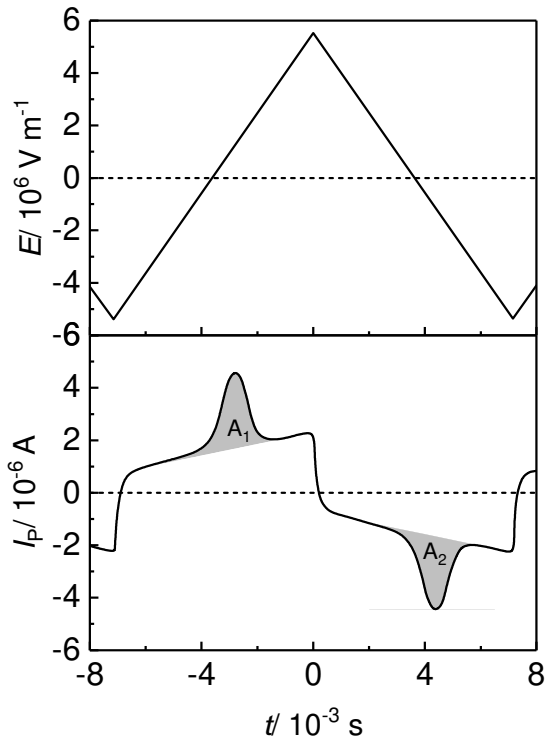


Abbildung 3.12: Bestimmung der spontanen Polarisation P_s nach der Dreieckfeld-Methode von Miyasato et al. [71]. Dabei wird an die Probe ein elektrisches Dreiecksfeld angelegt (a) und der Polarisationsumkehrstrom $I_P(t)$ als Funktion der Zeit gemessen (b). Die spontane Polarisation P_s ergibt sich aus den Flächen A_1 und A_2 . Daten aus [72].

3.4 Röntgenbeugung

Beugung tritt dann auf, wenn elektromagnetische Strahlung an Hindernissen abgelenkt wird. Abhängig vom Gangunterschied Γ zwischen den abgelenkten Wellenzügen kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Die Phasen der Wellenzüge hängen von der Position der Hindernisse ab und enthalten somit die

Information über ihre relative Anordnung. Dies ist in Abbildung 3.13 vereinfacht dargestellt. Im Falle von Röntgenstrahlung ist die Wellenlänge typischerweise in derselben Größenordnung wie interatomare oder -molekulare Abstände. Es kommt hierbei also zur Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronen der Probe (z.B. [73–75]).

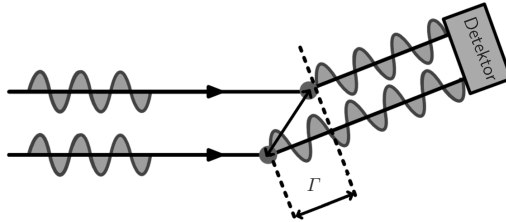


Abbildung 3.13: Verdeutlichung von Interferenz bei Beugungsexperimenten am Beispiel einer elektromagnetischen Welle, die an zwei Streuzentren gestreut wird (z.B. [10, 75]).

Die Geometrie eines typischen Beugungsexperiments ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Hier trifft der Wellenvektor \mathbf{k}_0 der monochromatischen Quelle auf die Probe und wird von der Probe gebeugt. Der gebeugte Wellenvektor \mathbf{k}' schließt mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 den Beugungswinkel 2ϑ ein. Der Beugungsvektor \mathbf{q} , auch Streuvektor genannt, ergibt sich dann zu:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0. \quad (3.8)$$

Da es sich um elastische Streuung handelt, sind der Betrag des gebeugten und des ungebeugten Wellenvektors gleich und es gilt mit der Wellenlänge λ :

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.9)$$

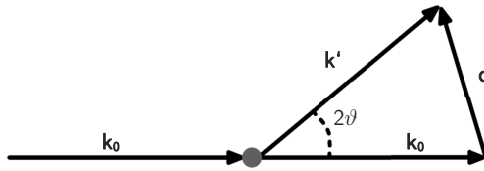


Abbildung 3.14: Typische Geometrie eines Röntgenbeugungsexperiments und Definition der Wellenvektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}' , des Beugungsvektors \mathbf{q} und des Beugungswinkels 2ϑ .

Für den Betrag des Beugungsvektors ergibt sich dann:

$$|\mathbf{q}| \equiv q = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda} \quad (3.10)$$

Die aus der Kristallografie bekannte BRAGG'sche Gleichung ergibt sich nun mit folgender Überlegung:

Ein idealer eindimensionaler Kristall hat eine periodische Dichteverteilung und damit eine periodische Paarkorrelationsfunktion g_2 , wie sie in Abbildung 3.15 gezeigt ist. Die Periode ist d . Das Diffraktogramm $I(q)$ ergibt sich im Wesentlichen durch eine FOURRIER-Transformation (FT) der Paarkorrelationsfunktion und liefert scharfe BRAGG-Peaks (δ -Peaks) im reziproken Raum.

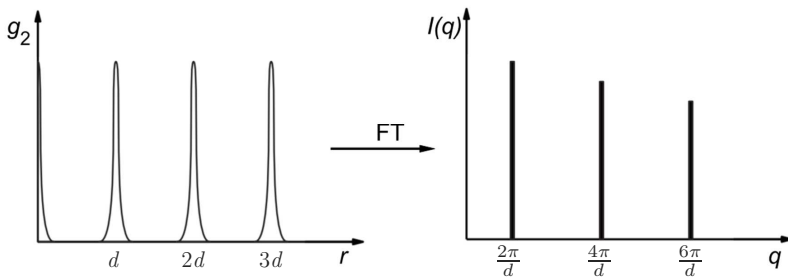


Abbildung 3.15: Paarkorrelationsfunktion g_2 und Diffraktogramm $I(q)$ für eine eindimensionale periodische Struktur (1D Kristall) (nach [76, 77]).

Die Banden erscheinen bei $q = n(\frac{2\pi}{d})$. Eingesetzt in Gleichung (3.10) ergibt sich schließlich die BRAGG'sche Gleichung in ihrer bekannten Form:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (3.11)$$

Hierbei ist d der Abstand zweier Netzebenen, welche die BRAGG-Bedingung erfüllen, und n ist die Beugungsordnung.

Für diese Arbeit kamen zwei Röntgendiffraktometer zum Einsatz. Sie unterscheiden sich in der zur Verfügung stehenden Intensität, der Kollimation des Primärstrahls und dem verwendeten Detektor. Für schnelle, hochpräzise Messungen bei kleinen Beugungswinkeln 2ϑ wurde das SAXSess-System (Anton Paar) verwendet. Hier erzeugt ein Iso-Debyeflex 3003 Generator und eine Röntgenröhre mit Kupferanode Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung K_α wird mithilfe eines konkav geschliffenen Einkristalls (sog. Göbelspiegel) durch Beugung von der Bremsstrahlung und von der K_β Strahlung getrennt. Der Strahl wird dann mit einem Kollimationsblock und Schlitzeinsätzen auf einen schlitzförmigen Strahl kollimiert. Die Probe befindet sich in einem temperierten Probenhalter (TCS 120).

Nach Durchgang durch die Probe wird die Intensität des ungebeugten Strahls durch einen semitransparenten Primärstrahlfänger abgeschwächt; die Restintensität wird verwendet um die Einstellung für den Nullwinkel ($2\vartheta = 0; q = 0$) sicherzustellen. Die gestreute Strahlung wird von einem digitalen CMOS Detektor erfasst (Dectris Mythen2 1K). Durch den relativ breiten Strahl ist die Intensität sehr hoch, was eine hohe Auflösung gewährleistet. Die entstehenden Maxima sind allerdings durch diese Geometrie asymmetrisch, was trotz des konstanten Probe-Detektor-Abstandes eine Kalibrierung mit einer bekannten Substanz unabdingbar macht. Eine solche Kalibrationsmessung ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Da von Cholesterylpalmitat die Position der Beugungsreflexe bekannt ist, eignet sich diese Substanz zum Kalibrie-

ren des Probe-Detektor-Abstandes. Ein sogenanntes 'Desmearing', also die Korrektur der Asymmetrie, ist nicht notwendig, da bei intensiven BRAGG-Peaks das Peakmaximum unverändert bleibt.

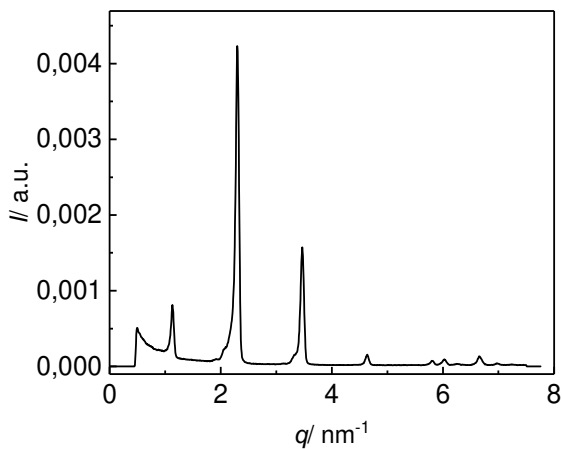


Abbildung 3.16: Beispiel einer Messung von Cholesterylpalmitat zur Kalibrierung des Probe-Detektor-Abstandes mit dem SAXSess-System.

Das zweite verwendete Diffraktometer ist das NanoStar-System von Bruker AXS. Mit einer Punktkollimation, veränderbarem Probe-Detektor-Abstand und einem zweidimensionalen Detektor, ist die Informationsfülle und die Flexibilität deutlich höher, die geringere Intensität verlängert jedoch die Messzeit erheblich und verschlechtert die nominelle Auflösung. Das System arbeitet mit einem Kristalloflex 770 Generator, einer keramischen Röntgenröhre mit Kupferanode und einem zweidimensionalen digitalen Microgap-Flächendetektor (VÄNTEC 500 frühere Messungen mit Hi-Star Zähldraht-Detektor). Die Monochromatisierung und Kollimation erfolgt hier durch gleich zwei gekreuzte Göbelspiegel und mehreren Lochblenden und liefert einen punktförmigen Strahl mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Der Probe-Detektor-Abstand kann zwischen ca. 10 cm und 105 cm variiert werden,

was Beugungswinkel von ca. $0,2^\circ < 2\vartheta < 24^\circ$ ermöglicht. Zur Kalibration des Probe-Detektor-Abstandes und damit der Beugungswinkel wird auch hier eine literaturbekannte Substanz verwendet (Silberbehenat). Der Probenhalter ist mit einem Permanentmagneten ($\sim 0,7$ T) ausgestattet und in x- und y-Richtung positionierbar. Mit dieser Form der Kollimation und der Möglichkeit, die Probe in zwei Dimensionen zu positionieren eignet, sich dieses System ausgezeichnet, um Diffraktogramme von Monodomänen flüssigkristalliner Proben aufzunehmen. Weitere Einzelheiten zur Röntgenbeugung an flüssigkristallinen Proben finden sich in Kapitel 5.1.1.

3.5 Dielektrische Spektroskopie

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie werden die Relaxationsmechanismen untersucht, die in Medien zur elektrischen Polarisierung \mathbf{P} beitragen. Diese Polarisationsmechanismen oder Moden werden in Abhängigkeit der Frequenz des sie anregenden elektrischen Feldes untersucht und charakteristische Relaxationsfrequenzen können ermittelt werden. Die Polarisationsmechanismen lassen sich in zwei Kategorien einteilen [78]:

- Die Verschiebungspolarisation, bei der auf Grund des angelegten elektrischen Feldes Ladungen, also Elektronen, Atomkerne und Ionen, entsprechend ihrer Ladung in unterschiedliche Richtungen bewegt werden.
- Die Orientierungspolarisation, bei der sich permanente Dipole in Molekülen teilweise im elektrischen Feld ausrichten.

Die Verschiebungspolarisation ist sehr schnell. Die zugehörigen Relaxationsfrequenzen liegen damit jenseits des in dieser Arbeit untersuchten Frequenzbereiches. Sie trägt bei allen hier relevanten Frequenzen zur Polarisierung \mathbf{P} bei. In speziellen Flüssigkristallen kann es auf Grund der Symmetrie und der Orientierungsfernordnung

zu einer ferroelektrischen und antiferroelektrischen Polarisation kommen. Dies wird im Abschnitt 5.3.1 näher erläutert.

Das Messprinzip der dielektrischen Spektroskopie beruht nun darauf, mit einem schwachen elektrischen AC-Feld veränderlicher Frequenz f die Polarisationsmechanismen anzuregen. Anhand der Stromantwort des Materials wird die dielektrische Permittivität $\varepsilon(f)$ bestimmt und als Spektrum gegen die Frequenz dargestellt. Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem der statistischen Physik ist die Reaktion eines Systems auf eine kleine Störung die gleiche, wie die intrinsischen Fluktuationen im Gleichgewicht [79–81], und somit eignet sich die dielektrische Spektroskopie bestens, um genau diese Fluktuationen zu untersuchen.

Um diese Mechanismen formell zu beschreiben, müssen wir zunächst den Zusammenhang der Polarisation \mathbf{P} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} verdeutlichen. Als charakteristische Materialeigenschaft ist die Polarisation proportional zum elektrischen Feld:

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.12)$$

Dabei ist die Konstante ε_0 die Permittivität des Vakuums; die dielektrische Suszeptibilität χ ist eine Materialeigenschaft, die von mehreren Faktoren, wie z.B. der Frequenz, abhängt. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit zur elektrischen Polarisierung in einem elektrischen Feld. Mit ihrer Hilfe lässt sich gemäß:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (3.13)$$

die relative dielektrische Permittivität ε_r (auch häufig relative Dielektrizitätskonstante[†]) berechnen.

Beim Anlegen eines statischen Feldes ändert sich die Polarisation, bis sie eine Gleichgewichtspolarisation P_{GGW} erreicht hat. Die Rate, mit der sich die Polarisation

[†] Die relative dielektrische Permittivität oder relative Dielektrizitätskonstante ε_r hängt u.a. von der Frequenz des elektrischen Feldes ab und ist daher keine Konstante im eigentlichen Sinne. Daher wird sie in der Theorie auch als (komplexe) dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ eingeführt.

ändert, ist proportional zur Differenz der aktuellen Polarisation und der Gleichgewichtspolarisation. Es gilt in guter Näherung also

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{GGW} - P), \quad (3.14)$$

wobei τ die Relaxationszeit des Mechanismus ist und hier als Proportionalitätskonstante dient. Sie lässt sich mit:

$$\tau = \frac{1}{\omega_n} = \frac{1}{2\pi f_n} \quad (3.15)$$

in die Relaxationsfrequenz f_n bzw. ω_n umrechnen.

Wenn wir nun ein elektrisches Wechselfeld:

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad , \quad (3.16)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ anlegen, ergibt sich die Polarisation mithilfe von Gleichung (3.12) zu:

$$P = \chi(\omega)\varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t} \quad (3.17)$$

Dieser Ausdruck ist komplex, was bedeutet, dass P und E gegeneinander phasenverschoben sein können. Setzen wir nun Gleichung (3.17) und (3.16) in (3.14) ein und verwenden für die Gleichgewichtspolarisation bei statischem Feld $P_{GGW} = \chi(0)\varepsilon_0 E$, wobei $\chi(0)$ die statische ($\omega \rightarrow 0$) Suszeptibilität ist, ergibt sich folgende Gleichung:

$$i\omega\chi(\omega)\varepsilon_0 E = i\omega P = \frac{\chi(0)\varepsilon_0 E - \chi(\omega)\varepsilon_0 E}{\tau} \quad (3.18)$$

Diese vereinfacht sich zu

$$i\omega\chi(\omega)\tau = \chi(0) - \chi(\omega) \quad (3.19)$$

oder

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 + i\omega\tau} \quad (3.20)$$

Diese Gleichung wurde 1929 von DEBYE abgeleitet, weshalb [82] Polarisationsmechanismen, die dieser Gesetzmäßigkeit folgen, auch DEBYE Relaxationen genannt werden. Ein Beispiel einer solchen DEBYE Relaxation oder dielektrischen Mode ist

in Abbildung 3.17 gezeigt. Bei der Relaxationsfrequenz f_n des Prozesses ist der Realteil χ' auf die Hälfte zurückgegangen und der Imaginärteil χ'' zeigt ein Maximum mit der halben Höhe der Stufe. Hier sind die Polarisation und das elektrische Feld genau um 90° phasenverschoben, ein Maximum an Energie wird absorbiert und in Wärme umgewandelt. Man spricht hier auch von dielektrischer Absorption und Auftragungen von χ'' bzw. ε'' gegen die Frequenz werden daher umgangssprachlich häufig dielektrische Absorptionsspektren genannt.

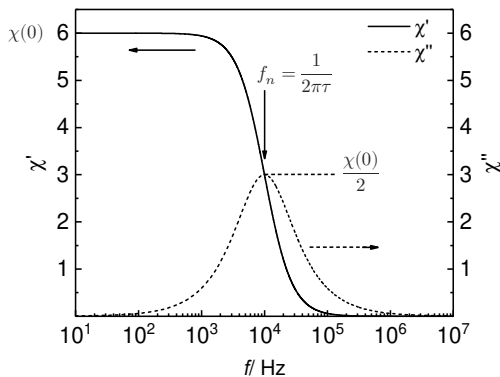


Abbildung 3.17: Beispiel einer DEBYE-Relaxationsmode im dielektrischen Spektrum. Gezeigt ist der Realteil χ' (durchgezogene Linie, links) und der Imaginärteil χ'' (gestrichelt, rechts) der dielektrischen Permittivität. Dabei zeigt χ' eine Stufe der Höhe $\chi(0)$ und χ'' einen Peak bei der Relaxationsfrequenz f_n (bzw. bei der Relaxationszeit τ) mit einer Höhe von $\frac{\chi(0)}{2}$.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird von nun an für die statische Suszeptibilität $\chi(0)$ nur noch χ verwendet. Berücksichtigt man ferner, dass in der dielektrischen Spektroskopie auf Grund der vergleichsweise niedrigen Frequenz die Verschiebungspolarisation immer aktiv ist und einen konstanten Beitrag liefert, kann deren Beitrag als konstanter Summand χ_∞ bzw. als ε_∞ zur Suszeptibilität oder Permittivität dazugerechnet werden. Stellt man die Gleichung (3.20) dann noch entsprechend

(3.13) nach der Permittivität um, drückt ω durch f und τ durch f_n aus und teilt in Real- und Imaginärteil auf, ergeben sich folgende sehr praktische Gleichungen für die DEBYE Relaxation:

$$\varepsilon_r(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\chi}{1 + \left(i \frac{f}{f_n}\right)} \quad (3.21)$$

bzw. für Real- und Imaginärteil:

$$\varepsilon'(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\chi}{1 + \left(\frac{f}{f_n}\right)^2} \quad (3.22)$$

$$\varepsilon''(f) = \frac{f}{f_n} \cdot \frac{\chi}{1 + \left(\frac{f}{f_n}\right)^2} \quad (3.23)$$

Hierbei ist, wie erwähnt, f die Frequenz des elektrischen Feldes, f_n die Relaxationsfrequenz des Prozesses, ε_∞ die Permittivität bei hohen Frequenzen und χ die Suszeptibilität der Mode. In realen Systemen, vor allem in flüssigkristallinen, ist selten nur eine Mode im dielektrischen Spektrum sichtbar. Die Permittivität lässt sich dann einfach als Summe von verschiedenen Moden n schreiben:

$$\varepsilon'(f) = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{\chi_n}{1 + \left(\frac{f}{f_n}\right)^2} \quad (3.24)$$

bzw.

$$\varepsilon''(f) = \sum_n \frac{f}{f_n} \cdot \frac{\chi_n}{1 + \left(\frac{f}{f_n}\right)^2} \quad (3.25)$$

Dieses etwas realistischere Bild ist in Abbildung 3.18 für zwei DEBYE Moden gezeigt. Dieses einfache dielektrische Spektrum enthält Informationen über die Stärke der dielektrischen Absorption (χ_n), die Relaxationsfrequenzen f_n bzw. die Relaxationszeiten $\tau = 1/(2\pi f_n)$ sowie den Hochfrequenzbeitrag ε_∞ (Verschiebungspolarisation).

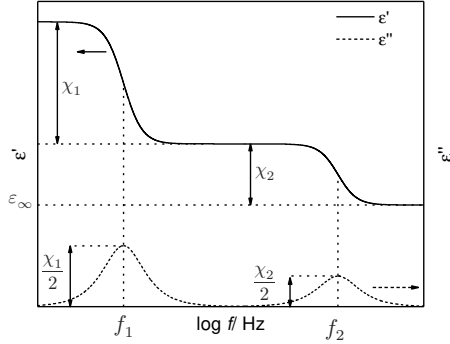


Abbildung 3.18: Darstellung des Real- $\varepsilon'(f)$ (durchgezogene Linie, links) und Imaginärteils $\varepsilon''(f)$ (gestrichelte Linie, rechts) der Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz f für zwei DEBYE Moden mit Relaxationsfrequenzen f_1 und f_2 und Hochfrequenzterm ε_∞ . Die Höhe der Stufen ist die Suszeptibilität χ_n der Moden, die Höhe der jeweiligen $\varepsilon''(f)$ Peaks beträgt $\frac{\chi_n}{2}$. Nach [78].

Bei der Betrachtung von realen Messwerten zeigt sich schnell, dass die wenigsten Prozesse streng der DEBYE Relaxation folgen. Die Banden sind deutlich verbreitert, da selbst für kleine Moleküle nicht eine einzige Relaxationsfrequenz, sondern vielmehr eine Verteilung von Frequenzen berücksichtigt werden muss. K. S. Cole und R. H. Cole [83, 84] lösten dieses Problem durch die Einführung des Verteilungsparameters α . Dieser erlaubt eine Verteilung von Frequenzen, was zu flacheren Stufen in ε' und zu breiteren Peaks in ε'' führt. Da in den Proben zusätzlich noch elektrische Leitfähigkeit auftreten kann, wird die Gleichung zum Anpassen an Messwerte noch um einen Leitfähigkeitsterm $\sigma(f) = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 2\pi f}\right)^N$ erweitert. Die COLE-COLE Gleichung mit zusätzlichem Leitfähigkeitsterm sieht dann wie folgt aus:

$$\varepsilon_r = \sigma(f) + \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{\chi_n}{1 + \left(i \frac{f}{f_n}\right)^{\alpha_n}} \quad (3.26)$$

bzw.

$$\varepsilon' = \sigma(f) + \varepsilon_\infty + \sum_n \chi_n \frac{1 + \left(\frac{f}{f_n}\right)^{\alpha_n} \sin\left(\pi \frac{\alpha_n - 1}{2}\right)}{1 + 2 \left(\frac{f}{f_n}\right)^{\alpha_n} \sin\left(\pi \frac{\alpha_n - 1}{2}\right) + \left(\frac{f}{f_n}\right)^{2\alpha_n}} \quad (3.27)$$

und

$$\varepsilon'' = \sigma(f) + \sum_n \chi_n \frac{\left(\frac{f}{f_n}\right)^{\alpha_n} \cos\left(\pi \frac{\alpha_n - 1}{2}\right)}{1 + 2\left(\frac{f}{f_n}\right)^{\alpha_n} \sin\left(\pi \frac{\alpha_n - 1}{2}\right) + \left(\frac{f}{f_n}\right)^{2\alpha_n}} \quad (3.28)$$

Mit dieser Gleichung wurden alle Daten dieser Arbeit angepasst. Ein zusätzlicher Asymmetrieparameter, wie er in der Havriliak-Negami Gleichung [85] vorkommt, war nicht nötig, um hoch qualitative Anpassungen an Messwerte zu erreichen. Ein Beispielspektrum eines ferroelektrischen Standardflüssigkristalls (Felix, Clariant) und die Anpassung an die Cole-Cole Gleichung sind in Abbildung 3.19 gezeigt.

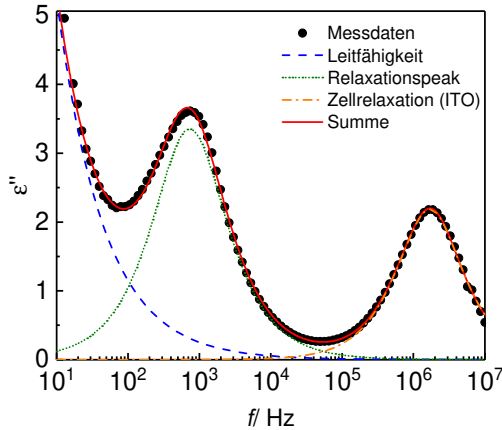


Abbildung 3.19: Beispiel eines dielektrischen Spektrums $\varepsilon''(f)$ für einen Standard FLC. Es sind zwei Peaks zu sehen, die mit der Cole-Cole Gleichung mit zusätzlichem Leitfähigkeitsterm angepasst wurden. Der Anstieg bei sehr kleinen Frequenzen ist die Leitfähigkeit, die Absorption bei mittleren Frequenzen ist eine charakteristische Relaxation für FLCs (vgl. Kapitel 5.3.1) und die Absorption bei hohen Frequenzen wird durch die ITO Schicht der Probe selbst erzeugt. Für die Anpassungsparameter ergibt sich: $\sigma_0 = 6,9 \cdot 10^{-9}$, $N = 0,66$, $\chi_1 = 7,25$, $f_1 = 729,07$ Hz, $\alpha_1 = 0,95$, $\chi_2 = 4,21$, $f_2 = 1,67 \cdot 10^6$ Hz, $\alpha_2 = 1,02$.

4 Untersuchte Materialien

Um die Fragestellungen aus Kapitel 2 zu beantworten, wurden für dieses Projekt neue smektische Flüssigkristalle entworfen und vom Arbeitskreis von Prof. Robert P. Lemieux (Universität in Waterloo, Kanada) synthetisiert. Dabei entstanden zwei Serien mesogener Molekülen, die im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht werden. Es wurde ein Designkonzept verfolgt, was bereits zu einigen Flüssigkristallen des 'de Vries'-Typs geführt hat. Als mesogener Kern wurde das 5-Phenylpyrimidin verwendet, was dafür bekannt ist, SmA- und SmC-Phasen zu induzieren [35, 37, 43, 47, 48, 57, 66, 72]. Dies wird kombiniert mit einer nanosegregierenden Carbosilaneinheit, und im Fall der chiralen Serie mit einer Difluoroalkylkette.

Beide Strukturelemente sind bekannt dafür, eher SmC-Phasen zu induzieren. Die Kombination mit einer geeigneten Spacerkette (Undecyl-Spacer) führte zu den in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 aufgeführten Materialien. Sie sind für diese Arbeit in zwei Serien gegliedert, die sich für verschiedene Fragestellungen eignen. Die achirale Serie (siehe Tabelle 4.1) besteht aus dem Monocarbosilan (Mono), dem Carbodisilan (DiSi), dem Carbotrisilan (TriSi) und den beiden Isosilanen (Iso und Iso-inv), die sich nur durch die relative Anordnung des mesogenen Kerns unterscheiden.

Die chirale Serie besteht aus dem Trisilan QL32-6, dem Disilan QL33-6 und dem Monosilan QL34-6. Sie zeigen alle eine SmA*-SmC*-Phasensequenz und sind auf Grund der chiralen Difluorohexylkette ebenfalls chiral.

Tabelle 4.1: Strukturen, Phasenabfolge und Bezeichnung der achiralen Materialien.

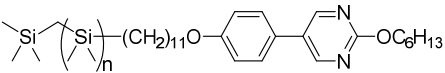
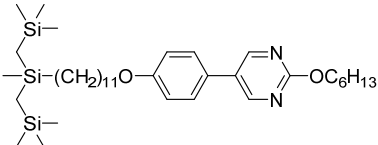
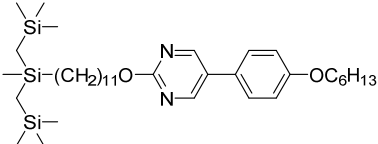
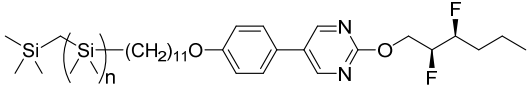
Material	Bezeichnung
 <p> $n=2$: Cr 33 SmC 64 SmA 69 Iso $n=1$: Cr 50 (42 SmX) SmC 78 SmA 81 Iso $n=0$: Cr 68 (54 SmX) SmC 70 SmA 93 Iso </p>	<p>TriSi DiSi Mono</p>
 <p>Cr 54 SmC 60 SmA 67 Iso</p>	Iso
 <p>Cr 45 SmC 55 SmA 70 Iso</p>	Iso-inv

Tabelle 4.2: Struktur, Phasenabfolge und Bezeichnung der chiralen Materialien.

Material	Bezeichnung
 <p> $n=2$: Cr 53 SmC* 62 SmA* 77 Iso $n=1$: Cr 45 SmC* 65 SmA* 84 Iso $n=0$: Cr 56 (SmX 42) (SmC* 52) SmA* 93 Iso </p>	<p>QL32-6 (Tri) QL33-6 (Di) QL34-6 (Mono)</p>

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Induktion von 'de Vries' Verhalten durch Carbosilan-Endgruppen verschiedener Länge

5.1.1 Spezielle Grundlagen: Charakterisierung von Flüssigkristallen mittels Röntgenbeugung

Da, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, die Beugung an den Elektronen der Probe stattfindet, lohnt es sich, die Paarverteilungsfunktionen g_2 für einige hier relevanten Flüssigkristallphasen genauer anzusehen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, im Abstand r eines Teilchens ein weiteres Teilchen zu finden. Die zugehörigen Röntgenbilder ergeben sich als FOURIER-Transformation eben dieser Verteilungsfunktion. Im Falle einer nematischen Phase (siehe Abbildung 5.1) sind auf Grund der Orientierungsfernordnung zwei Raumrichtungen ausschlaggebend: In der Richtung parallel zum Direktor (die \mathbf{z}' Richtung in Abbildung 5.1) findet man die Verteilungsfunktion einer typischen Flüssigkeit. Sie oszilliert mit der Periode, die etwa der Moleküllänge L , entspricht und die Amplitude fällt exponentiell mit $e^{-\frac{r}{\xi_{\parallel}}}$, wobei ξ_{\parallel} die Korrelationslänge ist und nur einige wenige Moleküllängen lang ist. Das Röntgenbild (Abbildung 5.2) in dieser Richtung zeigt dementsprechend ein breites, diffuses Streumaximum mit der Halbwertsbreite $1/\xi_{\parallel}$ und einem Maximum bei $q = \frac{2\pi}{L}$ [86]. In den beiden verbleibenden Richtungen, \mathbf{x}' und \mathbf{y}' , sind die Verhältnisse sehr ähnlich. Die Korrelationslänge entspricht hier nur wenigen Molekülbreiten D und der diffuse Streupeak hat ein Maximum bei $q = \frac{2\pi}{D}$.

Im zweidimensionalen Diffraktogramm tauchen diese Maxima in den selben Richtungen auf und so finden sich in typischen Diffraktogrammen, wie es in Abbildung 5.2 gezeigt ist, zwei Paare von breiten, sichelförmigen Intensitätsmaxima im Klein- sowie Weitwinkelbereich exakt rechtwinklig zueinander [77, 87, 88].

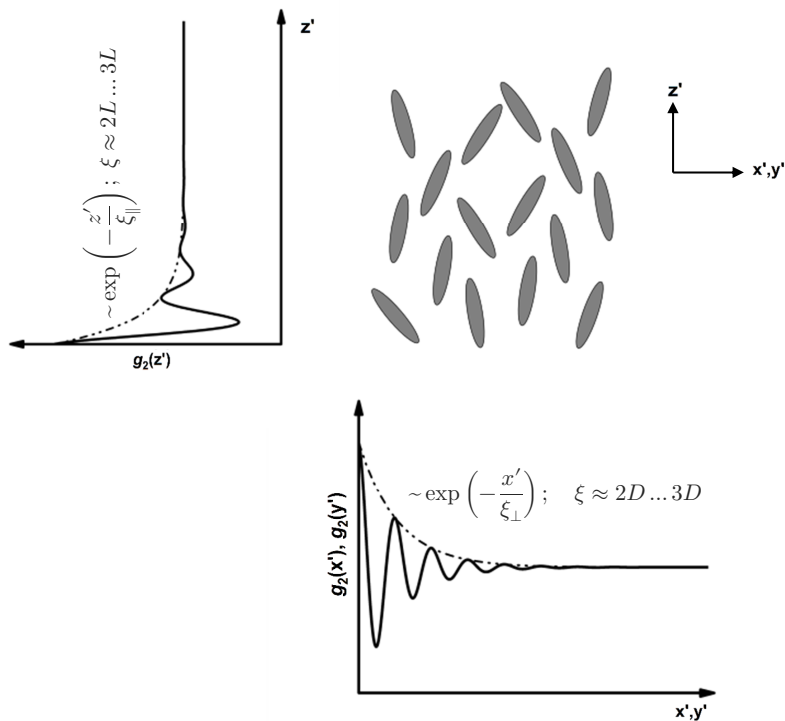


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer nematischen Phase und die dazugehörigen Paarkorrelationsfunktionen g_2 parallel und senkrecht zum Direktor. Die Korrelationslänge ζ bestimmt, wie schnell die Paarkorrelationsfunktion abfällt und die Periode entspricht in etwa der Molekülbreite D bzw. der Länge L . Abbildung nach [77].

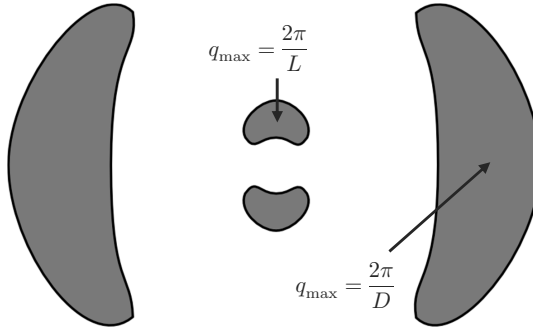


Abbildung 5.2: Schematisches 2D Röntgendiffraktogramm einer nematischen Phase. Die diffusen schalenförmigen Beugungsmaxima im Kleinwinkelbereich repräsentieren die flüssigkeitsähnliche Nahordnung in Richtung des Direktors \mathbf{n} . Die schalenförmigen, diffusen Weitwinkelmaxima spiegeln die mittlere Molekülbreite wider. Abbildung nach [77].

Eine Auswertung dieser Banden erlaubt also Rückschlüsse auf die Moleküldimensionen sowie die Korrelationslängen. Die azimutale Verbreiterung der Maxima entsteht durch die nicht perfekte Orientierungsordnung der Moleküllängsachsen und spiegelt den Orientierungsordnungsparameter S_2 wider. Dies wird in Kapitel 5.1.2 näher erläutert.

Die Situation in smektischen Phasen ist etwas anders. Zusätzlich zur Orientierungsfernordnung kommt bei smektischen Phasen die 1D Translationsordnung zum Tragen. Die Paarverteilungsfunktion entlang der smektischen Schichten, parallel zu \mathbf{z} , unterscheidet sich dementsprechend stark von der Paarverteilungsfunktion innerhalb der Schichten. In Abbildung 5.3 ist zu sehen, dass die Paarverteilungsfunktion entlang der Schichten eine hohe Periodizität mit einer großen Korrelationslänge aufweist[§]. Die Periode entspricht der smektischen Schichtdicke d und damit häufig etwa der Moleküllänge L . Senkrecht dazu, innerhalb der Schichten, findet man in

[§]Da die Korrelationslänge bei smektischen Phasen auf Grund der LANDAU-PEIERLS Instabilität nicht unendlich groß ist, spricht man hier auch von Quasi-Fernordnung (quasi-LRO). Die Röntgen-Maxima werden dementsprechend Quasi-BRAGG Peaks genannt.

beiden Richtungen eine flüssigkeitsähnliche Struktur und eine schnell abfallende Paarverteilungsfunktion.

Das Diffraktogramm (Abbildung 5.4) ergibt sich auch hier durch FOURIER-Transformation der Paarverteilungsfunktionen. In der Richtung der smektischen Schichten ergeben sich im Kleinwinkelbereich scharfe BRAGG-artige Peaks bei $q = \frac{2\pi}{d}$ und etwaige Maxima höherer Ordnung beim vielfachen Abstand.

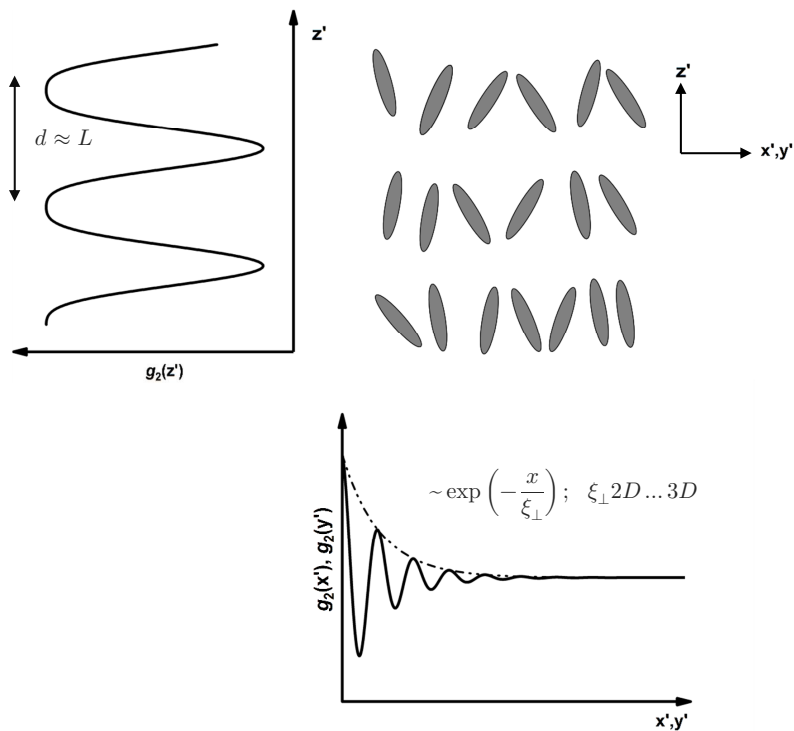


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung einer smektischen A Phase und der dazugehörigen Paarverteilungsfunktionen parallel und senkrecht zum Direktor. Die Korrelationslänge ξ bestimmt, wie schnell die Paarverteilungsfunktion abfällt und die Periode entspricht in etwa der Molekülbreite D bzw. der Länge L . Abbildung nach [77].

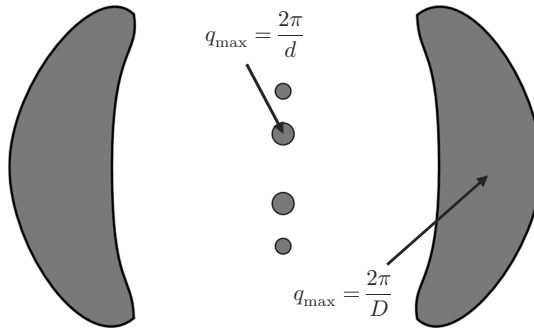


Abbildung 5.4: Schematisches 2D Röntgendiffraktogramm einer smektischen A Phase. Die scharfen Quasi-Bragg-Beugungsmaxima im Kleinwinkelbereich bei $q = \frac{2\pi}{d}$ repräsentieren die 1D Schichtordnung der smektischen Phase mit der Schichtdicke d . Die sichelförmigen, diffusen Weitwinkelmaxima bei $q = \frac{2\pi}{D}$ spiegeln die Abstandsverteilung der Mesogene mit der Dicke d innerhalb der fluiden smektischen Schichten wider. Abbildung nach [77].

Senkrecht dazu ergibt sich, wie bei der nematischen Phase, ein breites Streumaximum bei $q = \frac{2\pi}{D}$. Eine Auswertung der Röntgenpeaks liefert neben den Moleküldimensionen also zusätzlich Informationen über die Schichtdicke der smektischen Schichten sowie die jeweiligen Korrelationslängen.

SmC-Phasen unterscheiden sich von SmA-Phasen durch die Neigung der Moleküle um den Direktorneigungswinkel θ . Dieser führt dazu, dass im Diffraktogramm, das in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt ist, die Klein- und Weitwinkelmaxima nicht mehr genau 90° zueinander gedreht erscheinen. Da der Direktor \mathbf{n} gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{z} um θ geneigt ist, beträgt der Winkel zwischen beiden Maxima jetzt $90^\circ \pm \theta$. Die Paarverteilungsfunktionen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Abbildung 5.3, ihre Richtungen sind jedoch, wie in der SmA-Phase, parallel zu \mathbf{z} und senkrecht zu \mathbf{n} .

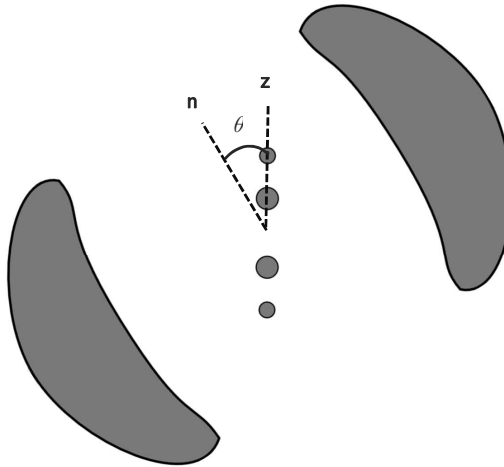


Abbildung 5.5: Schematisches 2D Röntgendiffraktogramm einer smektischen C Phase. Die scharfen Quasi-Bragg Beugungsmaxima im Kleinwinkelbereich bei $q = \frac{2\pi}{d}$ repräsentieren die 1D Schichtordnung der smektischen Phase mit der Schichtdicke d . Die sichelförmigen, diffusen Weitwinkelmaxima bei $q = \frac{2\pi}{D}$ spiegeln die Abstandsverteilung der Mesogene mit der Dicke d innerhalb der fluiden smektischen Schichten wider. Sie sind im Vergleich zur orthogonalen SmA-Phase um den Direktorneigungswinkel θ gegenüber den Kleinwinkelmaxima gedreht. Abbildung nach [77].

5.1.2 Röntgenografische Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2

Eine wichtige Größe, die aus zweidimensionalen Diffraktogrammen fluidier LC-Phasen gewonnen werden kann, ist der in Kapitel 1 eingeführte Orientierungsordnungsparameter S_2 . Die Orientierungsfluktuationen der Moleküle um den Direktor \mathbf{n} führen zu einer Verbreiterung der diffusen Weitwinkelmaxima in Richtung des Azimutwinkels χ_r . Das Intensitätsprofil dieser Weitwinkelreflexe ist mit der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) über folgende Integralgleichung verknüpft [89–91]:

$$I(\chi_r) = \int_{\beta=\chi}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \tan \beta}{\cos \chi_r \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \chi_r}} d\beta \quad (5.1)$$

was äquivalent zu:

$$I(\chi_r) = \int_{\beta=\chi}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \sin \beta}{\sqrt{\sin^2 \beta - \sin^2 \chi_r}} d\beta \quad , \quad (5.2)$$

ist. Hierbei ist anzumerken, dass bis 2018 in der Flüssigkristallforschung eine etwas andere Integralgleichung benutzt wurde [55, 92, 93]. Leadbetter und Norris verwendeten u.a. $\cos^2 \chi_r$ im Nenner. Die Korrektur fand demnach erst spät Einzug. Die hier aufgeführten Gleichungen (5.1) und (5.2) sind jedoch die korrekten Gleichungen.

Die aus den unterschiedlichen Gleichungen gewonnenen Ordnungsparameter unterscheiden sich nur marginal und vor allem bei niedrigen Ordnungsparametern [55]. Die bisherige Literatur wird damit in ihrer Gültigkeit nicht eingeschränkt.

Mit einer Reihenentwicklung der Orientierungsverteilungsfunktion nach Davidson et al. [94]

$$f(\beta) = \sum_{\beta=\chi}^{\infty} f_{2n} \cos^{2n} \beta \quad (5.3)$$

und einigen weiteren Schritten ergibt sich folgende Gleichung für die Intensitätsverteilung**:

$$I(\chi_r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\pi(2n-1)!!}{2^{n+1}n!} f_{2n} \cos^{2n} \chi_r \quad (5.4)$$

Der Faktor π kann vernachlässigt werden, da die gemessenen Intensitäten in willkürlichen Einheiten verwendet werden. Die Summe kann somit wie folgt ausgeschrieben werden:

$$I(\chi_r) = f_0 + \frac{1}{2} f_2 \cos^2 \chi_r + \frac{3}{8} f_4 \cos^4 \chi_r + \frac{5}{16} f_6 \cos^6 \chi_r + \frac{35}{128} f_8 \cos^8 \chi_r + \dots \quad (5.5)$$

** Erläuterungen und eine exakte Herleitung der Gleichung und der Doppel-Fakultät mithilfe der Substitution von $x = \cos^2 \beta$ und der Verwendung von Beta-Funktionen finden sich in den „Supporting information“ in [55]. Die Doppelfakultät ist das Produkt aller geraden Zahlen, wenn n gerade ist und das Produkt aller ungeraden Zahlen, wenn n ungerade ist.

Diese Gleichung kann dann an Messwerte angepasst werden, die aus einer Integration der diffusen Weitwinkelintensität über den Azimuthwinkel χ_r erhalten werden (vgl. Abbildung 5.6). Aus den Entwicklungskoeffizienten f_n kann der Mittelwert $\langle \cos^2 \beta \rangle$ berechnet werden:

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_{2n}}{2n+3}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_{2n}}{2n+1}} \quad (5.6)$$

Der Ordnungsparameter S_2 folgt zu:

$$S_2 = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1) \quad (5.7)$$

Die Intensitätsdaten $I(\chi_r)$ müssen vor der Analyse um einen konstanten Hintergrund korrigiert werden. Hierfür eignet sich folgende Methode am besten [55]: Das Diffraktogramm bei der tiefsten Temperatur, bei dem der Flüssigkristall noch in einer fluiden LC-Phase vorliegt (nicht kristallin und nicht höher geordnet smektisch), wird herangezogen, um die Hintergrundstreuung zu eliminieren.

Ein Anpassen der Rohintensität $I(\chi_r)$ bei dieser Temperatur mit Gleichung (5.5) liefert mit dem Anpassungsparameter f_0 einen guten Wert für die Hintergrundintensität. Dieser konstante Wert kann dann von allen weiteren Messungen der Messreihe bei höheren Temperaturen abgezogen werden, bevor S_2 wie beschrieben bestimmt wird. Dieses Verfahren wurde in jüngster Zeit in [55] empfohlen.

Ein Beispiel für ein 2D Röntgendiffraktogramm einer nematischen Monodomäne ist in Abbildung 5.6 für den Standardflüssigkristall 5CB für zwei unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Die Intensitätsprofile $I(\chi_r)$, die um einen konstanten Hintergrund korrigiert wurden sowie die Anpassungsparameter f_{2n} und der Ordnungsparameter S_2 sind Abbildung 5.7 zu entnehmen.

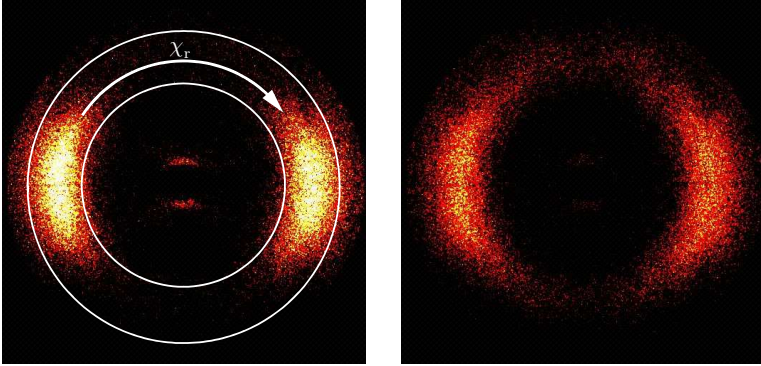


Abbildung 5.6: 2D Röntgendiffraktogramme des Standardflüssigkristalls 5CB für 19,5 °C (links) und 38,3 °C (rechts) in der N-Phase. Der Azimuthwinkel χ_r und die Integrationsgrenzen für 1D Intensitätsprofile $I(\chi_r)$ sind links eingezeichnet.

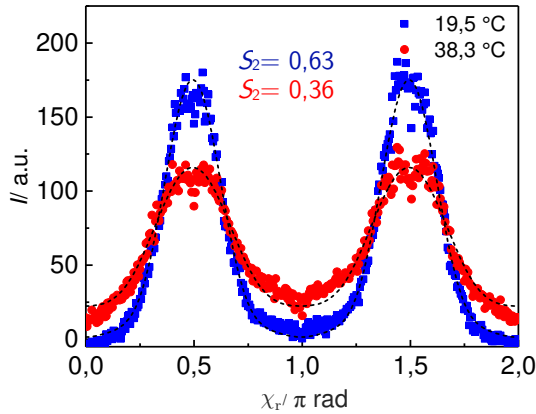


Abbildung 5.7: Intensität $I(\chi_r)$ der diffusen Weitwinkelstreuung als Funktion des Azimuthwinkels χ_r für die N-Phase des Standardflüssigkristalls 5CB. Die Kurven wurden um einen konstanten Hintergrund korrigiert. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen an Gleichung (5.4). Die Fitparameter f_n ergeben sich zu $f_0=1,44$; $f_2=64,00$; $f_4=-148,01$; $f_6=672,02$ (für 19,5 °C) und $f_0=22,00$; $f_2=34,00$; $f_4=216,01$; $f_6=-17,00$ (für 38,3 °C) was zu Ordnungsparametern von $S_2 = 0,63$ und $0,36$ führt.

Neben dem Orientierungsordnungsparameter S_2 kann aus der Position der Weitwinkelmaxima im Vergleich zu den Kleinwinkel Maxima im Fall von SmC-Phasen der Direktorsteigungswinkel bestimmt werden (vgl. Abbildung 5.5).

5.1.3 Ergebnisse

Zunächst soll hier gezeigt werden, dass es sich bei den untersuchten Substanzen wirklich um Materialien mit einer SmA-SmC-Phasenumwandlung handelt. Dazu werden die charakteristischen polarisationsmikroskopischen Texturen untersucht. Abbildung 5.8 zeigt die Texturen für die chirale Serie; Abbildung 5.15 die der achi-ralen Serie. Um eine bessere Vergleichbarkeit und eine konstante Dicke der Proben zu gewährleisten, wurden hier polyimidbeschichtete LC Zellen verwendet.

Es hat sich gezeigt, dass die Polyimidbeschichtung zwar für eine einheitlich planare Orientierung sorgt, die Reibrichtung der Zelle jedoch kaum einen Einfluss auf die Orientierung hat, sodass sich charakteristische Texturen ausbilden können. Ist eine einheitliche Richtung der Domänen, wie sie z.B. für die Messung der Doppelbrechung oder des Tiltwinkels nötig ist, erforderlich, werden nylonbeschichtete Zellen verwendet (vgl. Abbildung 3.6). Die linke Spalte in Abbildung 5.8 zeigt jeweils die SmA*-Phasen. Sie sind gekennzeichnet durch eine Fächertextur [60, 61] die durch die Schichten der SmA oder SmA*-Phasen entsteht.

Die Texturen der SmC*-Phase sind rechts gezeigt und zeigen alle typische, gebrochene Fächertexturen. Durch die Ausbildung des Tiltwinkels entstehen aus den Fächerdomänen der SmA*-Phasen Domänen mit unterschiedlicher Tilrchtung, was zum Aufbrechen der Fächer führt und charakteristisch für SmC*- und SmC-Phasen ist [60, 61].

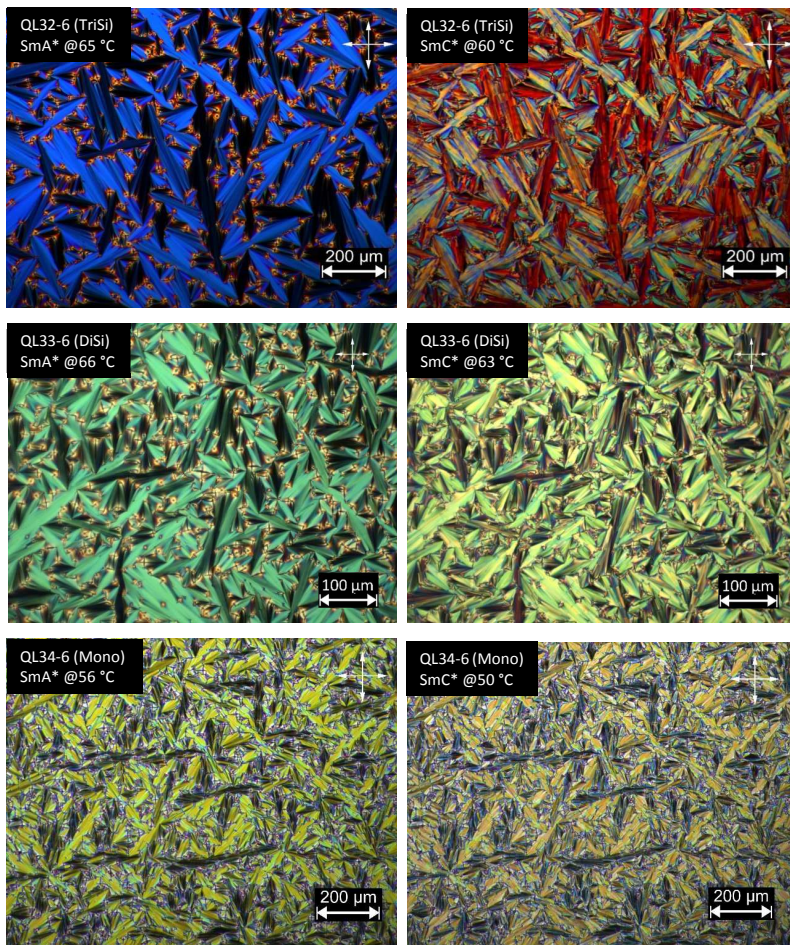


Abbildung 5.8: Polarisationsmikroskopische Texturen für QL32-6 (oben), QL33-6 (Mitte) und QL34-6 (unten) für die SmA*-Phase (links) und die SmC*-Phase (rechts) in LC-Zellen (10 μm, Polyimid) für die angegebenen Temperaturen.

Ohne die Doppelbrechung der Probe zunächst genau zu kennen, lässt sich hier bereits eine klare Tendenz erkennen. Die Interferenzfarben (vgl. Kapitel 1) unterscheiden sich in den SmA*-Phasen aller drei Substanzen. Ein Blick auf die Abfolge der Interferenzfarben unter Zuhilfenahme eines MICHEL-LÉVY-Charts (z.B. [12]) verrät,

dass QL32-6 (Tri) die kleinste Doppelbrechung zu haben scheint, gefolgt von QL33-6 (Di) und QL34-6 (Mono). Viel interessanter als der absolute Wert der Doppelbrechung ist die auftretende Änderung derselben. Eine starke Änderung der Interferenzfarbe spricht für eine starke Änderung der Doppelbrechung. Auch hier zeigt sich ein klarer Trend: QL32-6 (Tri) zeigt die stärkste Änderung der Doppelbrechung beim Übergang in die SmC*-Phase, dicht gefolgt von QL33-6 (Di). QL34-6 (Mono) zeigt lediglich eine schwache Änderung der Doppelbrechung. Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, ist ein Anstieg der Orientierungsordnung und damit der Doppelbrechung eine charakteristische Eigenschaft der 'de Vries'-Materialien.

Quantifizieren lässt sich die Güte und die Änderung der Orientierungsfernordnung durch den Orientierungsordnungsparameter S_2 . Für die chirale Serie konnte S_2 leider nicht bestimmt werden, da sich bei den Röntgenuntersuchungen keine geeigneten Monodomänen ausbildeten. Das kann daran liegen, dass die helikale Überstruktur in den Röntgenkapillaren nicht hinreichend unterdrückt wird und sich somit keine einheitliche Domäne bilden kann. Da S_2 aber proportional zur Doppelbrechung ist, lässt sich diese verwenden, um einen qualitativen Überblick über die Orientierungsordnung zu bekommen.

Wie die polarisationsoptischen Mikrofotografien schon andeuten, zeichnet sich für die Doppelbrechung ein klarer Trend ab. Dieser Trend wird durch polarisationsoptische Messungen der temperaturabhängigen Doppelbrechung mit dem rotierenden Analysator-Aufbau klar bestätigt. In Abbildung 5.9 a) ist zu erkennen, dass QL32-6 (Tri) absolut die niedrigste Doppelbrechung zeigt, gefolgt von QL33-6 (Di) und QL34-6 (Mono). Setzt man vergleichbare Polarisierbarkeiten aller Mesogene voraus, hat das Carbotrisilan auch die niedrigste Orientierungsordnung, vor allem in der SmA*-Phase. Vergleicht man jedoch, wie in Abbildung 5.9 b), den relativen Anstieg der Doppelbrechung, erkennt man sofort, dass die Doppelbrechung für QL32-6 (Tri)

am stärksten ansteigt. Das Carbo-disilan QL33-6 (Di) zeigt auch noch einen erheblichen Anstieg. QL34-6 (Mono) hingegen zeigt eine nahezu konstante Doppelbrechung und keinen Anstieg der Orientierungsordnung am SmA*-SmC*-Übergang.

Um aber den `de Vries'-Charakter einer Substanz zu bestimmen, sind nach Gleichung (1.7) zusätzlich der temperaturabhängige Verlauf der Schichtdicke $d(T)$ (Abbildung 5.10) sowie die Tiltwinkel θ (Abbildung 5.11) zu bestimmen.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke $d(T - T_{AC})$ ist für alle drei Substanzen qualitativ derselbe Verlauf zu sehen (Abbildung 5.10). Beim Abkühlen steigt innerhalb der SmA*-Phase die Schichtdicke, auf Grund der zunehmenden Orientierungsordnung nahezu linear an. Sie erreicht am SmA*-SmC*-Phasenübergang ein lokales Maximum.

Für alle drei Substanzen kommt es zunächst zu einer kleinen Schichtkontraktion. Für QL32-6 (Tri) und QL33-6 (Di) kommt es beim weiteren Abkühlen zu einem erneuten Anstieg der Schichtdicke. Dieser Wiederanstieg ist typisch für das `de Vries'-Verhalten.

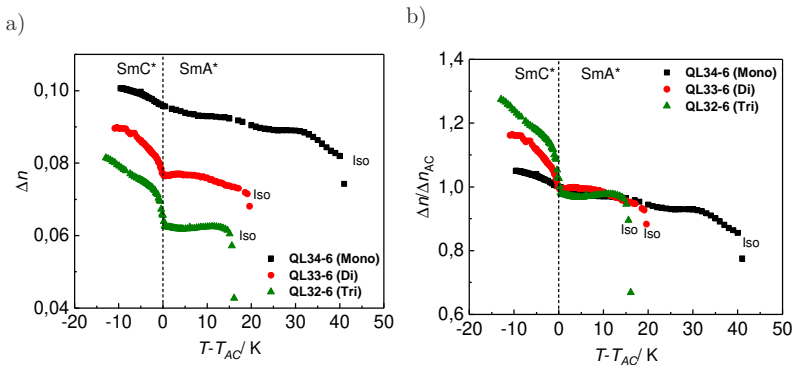


Abbildung 5.9: a) Optische Doppelbrechung Δn und b) relative Doppelbrechung $\Delta n / \Delta n_{AC}$ für QL32-6, QL33-6 und QL34-6 in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$.

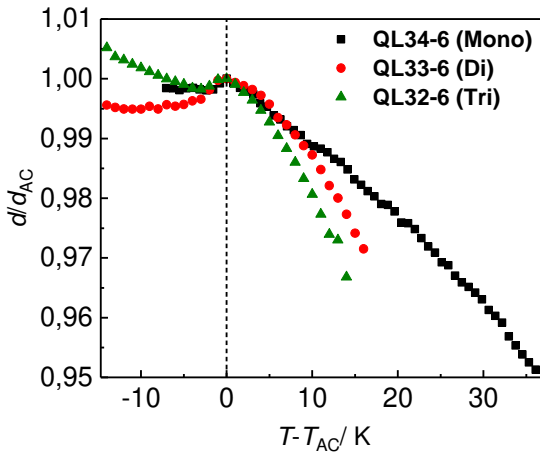


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der reduzierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} für QL32-6, QL33-6 und QL34-6.

Um die Ausprägung des 'de Vries'-Charakters jedoch zu quantifizieren muss zusätzlich der Direktorneigungswinkel berücksichtigt werden. Abbildung 5.11 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Tiltwinkel von der Länge der Carbosilaneinheit. In der SmA^* -Phase ist der Tiltwinkel null. Beim Übergang zur SmC^* -Phase steigt der Tiltwinkel für alle Materialien zunächst stark an und flacht bei tieferen Temperaturen deutlich ab. QL32-6 (Tri) zeigt Tiltwinkel bis zu 25° . Die Phasenumwandlung erfolgt sprunghaft und ist damit eher erster Ordnung. Die maximale Schichtschumpfung beträgt trotz des erheblichen Tiltwinkels lediglich 0,2 %. Nach Gleichung (1.7) ergibt sich damit ein R -Wert von 0,17 bei der Temperatur maximaler Schichtkontraktion. Dies ist einer der niedrigsten bisher publizierten Werte. Damit ist das Carbotrisilan QL32-6 eines der besten, chemisch und thermisch stabilen 'de Vries'-Materialien, die bekannt sind [54]. Das Carbodisilan QL33-6 zeigt immerhin noch Tiltwinkel bis zu 20° und eine maximale Schichtschumpfung von 0,5 %.

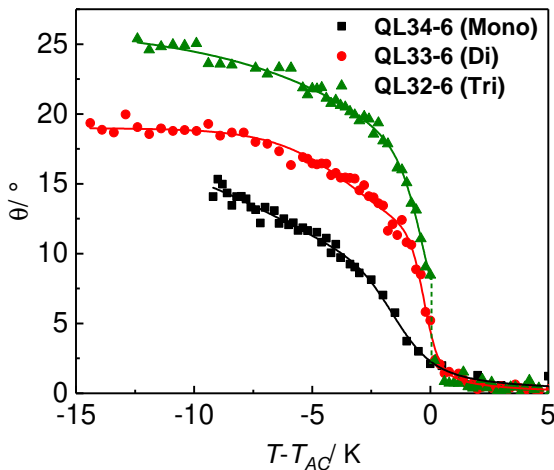


Abbildung 5.11: Optischer Tiltwinkel $\theta(T - T_{AC})$ als Funktion der relativen Temperatur für die chirale Serie.

Das ergibt einen R -Wert von 0,30. Das QL34-6 (Mono) zeigt lediglich eine Schichtkontraktion von 0,3 % aber bei deutlich kleineren Tiltwinkeln von bis zu 15° führt dies zu einem R -Wert von 0,38. Die Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Fasst man die Ergebnisse der Tiltwinkel, Schichtdicke und Doppelbrechung zusammen, lässt sich schlussfolgern, dass ein Anstieg der Orientierungsordnung am SmA*-SmC*-Phasenübergang mit der Länge der terminalen Carbosilaneinheit skaliert. Bei gleichzeitig größeren Tiltwinkeln drängt sich damit die Vermutung auf, dass eine hohe lamellare Ordnung, verstärkt durch die nanosegregierende Carbosilaneinheiten, dazu führt, dass SmA*-Phasen vorliegen, die eine ungewöhnlich niedrige Orientierungsordnung tolerieren. Die Voraussetzungen für 'de Vries'-Verhalten sind damit gegeben.

Tabelle 5.1: R -Werte, Tiltwinkel θ bei der Temperatur der maximalen Schichtkontraktion T_{\max} - T_{AC} , Schichtkontraktion SK in % für QL32-6, QL33-6 und QL34-6.

Material	T_{\max} / K	SK / %	$\theta(T_{\max})$ / °	R -Wert
QL32-6 (Tri)	-3	0,2	20	0,17
QL33-6 (Di)	-11	0,5	19	0,30
QL34-6 (Mono)	-5	0,3	12	0,38

Um diesen Trend bekräftigen und quantifizieren zu können und um zu zeigen, dass die lamellare Ordnung tatsächlich mit der Länge der Carbosilaneinheit ansteigt, können die Röntgenmessungen herangezogen werden. Abbildung 5.12 zeigt auf der linken Seite die integrierten Röntgendiffraktogramme im Bereich der scharfen Schichtreflexe. Nach Leadbetter et al. [93] ist der Translationsordnungsparameter Σ proportional zum Verhältnis der Intensitäten der smektischen Schichtreflexe zweiter (I_{002}) und erster Ordnung (I_{001}):

$$\Sigma \propto \frac{I_{002}}{I_{001}}. \quad (5.8)$$

Allerdings gilt dies nur, wenn die Substanzen eine ähnliche Elektronendichteverteilung und damit einen ähnlichen Molekülformfaktor haben. Da der Grundaufbau der Moleküle derselbe ist, kann hier aus der Intensität des 002 Reflexes auf den Translationsordnungsparameter geschlossen werden.

Die Intensitäten des 002 Reflexes der drei Substanzen steigen deutlich mit der Länge der Carbosilaneinheit. QL32-6 (Tri) hat demnach die größte Translationsordnung. QL33-6 (Di) folgt mit einer etwas niedrigeren Translationsordnung. Das Monosilan QL34-6 zeigt keinen ausgeprägten Schichtreflex zweiter Ordnung und damit den niedrigsten Translationsordnungsparameter Σ . Im Weitwinkelbereich in Abbildung 5.12 (rechts) ist die Nanosegregation der Carbosilaneinheiten für alle drei Materialien direkt zu erkennen. Die diffusen Weitwinkelmaxima aller drei Materialien bestehen beim genauen Betrachten aus zwei Maxima. Sie lassen sich in einen Carbosilananteil bei einem Molekülabstand von ca. 6 Å und einen Kohlenwasserstoffanteil

bei ca. $4,4 \text{ \AA}$ unterteilen. Diese Werte sind typisch für Carbosilane und Kohlenwasserstoffe und nur wenig temperaturabhängig [47].

Damit kann eindeutig gezeigt werden, dass die Carbosilaneinheit nanosegregiert und dass die Translationsordnung mit der Länge der Carbosilaneinheit korreliert. Diese Ergebnisse legen also nahe, dass der verfolgte Designansatz funktioniert. Eine längere nanosegregierende Gruppe führt also zu einer stärkeren Nanosegregation, die mit einer erhöhten Translationsordnung verbunden ist. Dies erlaubt eine Stabilisation smektischer Phasen, bei denen die Orientierungsordnung ungewöhnlich niedrig ist, und erst an der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung ansteigt.

Eine weitere wichtige Größe für die Anwendung ferroelektrischer Flüssigkristalle ist die spontane Polarisierung P_s . Sie wurde in Kapitel 1.2 eingeführt. Für die Bestimmung von P_s wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, vorgegangen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T-T_{AC}$ gezeigt. Es zeigt sich ein typischer Verlauf für alle drei Substanzen: Bei hohen Temperaturen in der SmA*-Phase ist die Spontanpolarisation null. Nähert man sich der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung, kommt es auf Grund des elektroklinen Effekts zur Induktion eines Tiltwinkels und einer Polarisierung. Kühlt man weiter in die SmC*-Phase ab, so führt der spontane Tiltwinkel zu einem deutlichen Anstieg von P_s . Dies ist für alle drei Substanzen zu erkennen. Die quantitativen Unterschiede folgen wieder einem klaren Trend. Das QL32-6 (Tri) zeigt die stärkste Spontanpolarisation, dicht gefolgt von QL-33-6 und QL-34-6. Da QL32-6 die größten Tiltwinkel aufweist, lässt sich dieser Unterschied, wie in Gleichung (1.5) gezeigt, erklären. Im Allgemeinen ist die Spontanpolarisation für alle drei Materialien vergleichsweise groß. Die chirale Difluorokette, die bei den drei Mesogenen zum Einsatz kam, wurde ausgewählt, da sie bekannt dafür ist, FLCs mit großer Spontanpolarisation zu ermöglichen, ohne die Rotationsviskosität negativ zu beeinflussen. Das große Querdipolmoment dieser Gruppe wird für diesen Effekt verantwortlich gemacht [95].

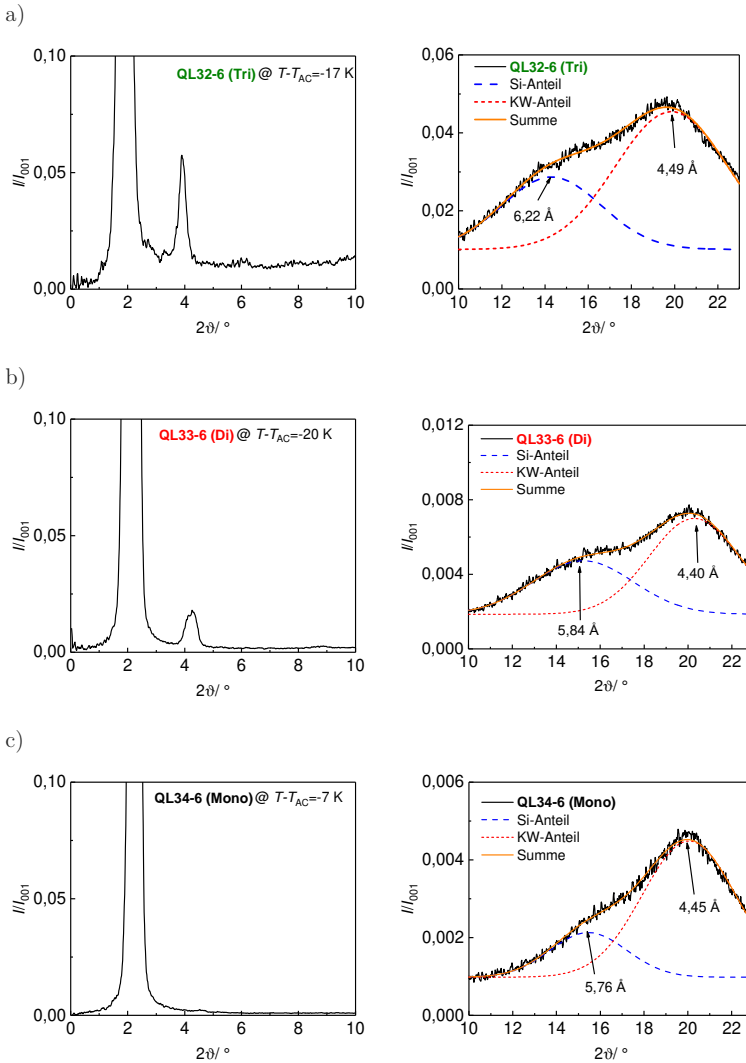


Abbildung 5.12: Röntgendiffraktogramme der scharfen Kleinwinkelmaxima (links) von a) QL32-6, b) QL33-6 und c) QL34-6 und der diffusen Weitwinkelstreuung (rechts). Die Intensität I/I_{001} ist auf die Intensität des ersten Schichtpeaks (001-Reflex) normiert. Die diffusen Weitwinkelmaxima wurden mithilfe zweier Gauß-Kurven in den Carbosilan- und den Kohlenwasserstoffanteil aufgeteilt.

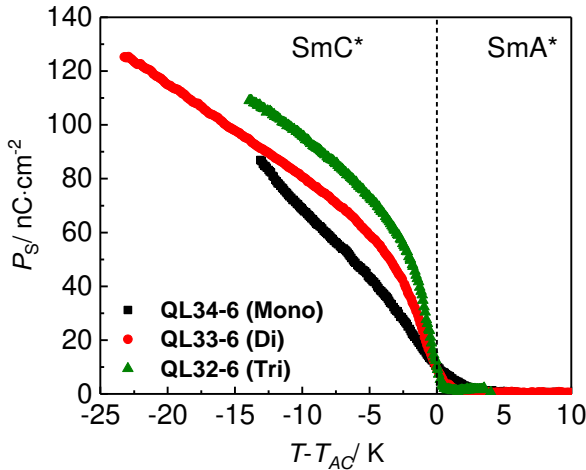


Abbildung 5.13: Spontane Polarisation $P_s(T - T_{AC})$ für die chirale Serie.

Abschließend soll noch gezeigt werden, dass QL32-6, als eines der besten `de Vries'-Materialien, auch tatsächlich zu einer verbesserten optischen Qualität in SSFLC-Zellen führt. Hierfür wird ein qualitativer Vergleich mit dem Material angestellt, was in der Literatur bisher als eines der besten, chemisch äußerst stabilen `de Vries'-Materialien angesehen wird. 8422[2F3] ist ein chirales Mesogen der Firma 3M das aus einem 2-Phenylpyrimidinkern und einer Pefluoralkylkette besteht. Es hat einen R -Wert von 0,36 bei einer 0,8 % Schichtkontraktion [96]. Um einen fairen Vergleich zu gewährleisten wurde wie folgt vorgegangen: Bei einer Temperatur von $T - T_{AC} = 0,2$ K wurde an eine $3 \mu m$ dicke nylonbeschichtete SSFLC Zelle ein Rechteckfeld mit 105 Hz angelegt. Die Spannung wurde erhöht, bis die Textur die meisten, durch den elektroklinen Effekt hervorgerufenen Streifen und damit die schlechteste optische Qualität aufwies. Dies war der Fall bei $7,3 V \mu m^{-1}$ für QL32-6 und $3,7 V \mu m^{-1}$ für 8422[2F3]. Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist zeigt QL32-6

(oben) eindeutig die einheitlichere Textur und ermöglicht beim Einsatz in elektrooptischen Anwendungen das bessere Kontrastverhältnis. Weitere Texturfotos können Anhang A2 entnommen werden. Die Streifen sind feiner und weniger stark ausgeprägt als für 8422[2F3] (unten). Es konnte also gezeigt werden, dass QL32-6 eines der besten, chemisch stabilen `de Vries´-Materialien ist und dass ein besonders stark ausgeprägter `de Vries´-Charakter tatsächlich auch zu einer Verbesserung der optischen Qualität in SSFLC-Zellen führen kann.

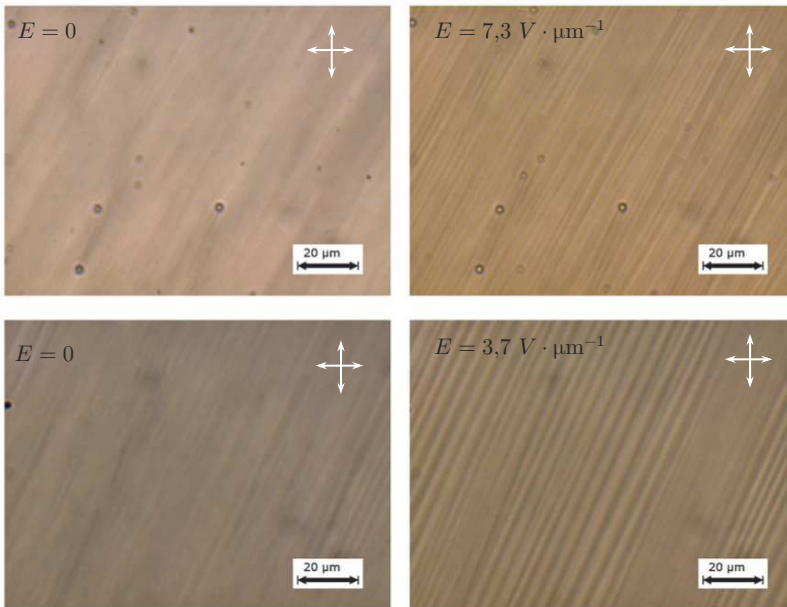


Abbildung 5.14: Polarisationsoptische Mikrofotografien für QL32-6 (oben) und 8422[2F3] (unten) in $3 \mu\text{m}$ dicken, nylonbeschichtete SSFLC Zellen bei $T - T_{AC} = 0,2 \text{ K}$ und $E = 0$ (links) und mit angelegtem elektrischen Feld. $E = 7,3 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ für QL32-6 und $E = 3,7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ für 8422[2F3].

Im Folgenden sollen die Eigenschaften der achiralen Serie, bestehend aus dem Carbotrisilan (TriSi), dem Carbodisilan (DiSi), dem Monosilan (Mono) sowie den beiden Isosilanen (Isosilan (Iso) und invertiertes Isosilan (Iso-inv)) näher untersucht werden. Der Fokus liegt hier auf verschiedenen Fragestellungen. Zum einen soll geklärt werden, ob sich die Trends der chiralen Serie bestätigen lassen. Zum anderen soll durch einen Vergleich zweier verschieden angeknüpfter Carbotrisilane und mithilfe von Molekülsimulationen Rückschlüsse auf die Konformation der Silaneinheit gezogen werden. Zusätzlich soll für das Isosilan herausgefunden werden, ob sich die in der Literatur zu findenden Trends bei der Invertierung des Kerns bestätigen lassen. In einigen Systemen zeigte sich bereits, dass eine Invertierung des Kerns starke Auswirkungen auf das 'de Vries'-Verhalten haben kann [47]. Die Röntgenmessungen des achiralen Carbotrisilans wurden freundlicherweise von Dr. A. Bogner zur Verfügung gestellt und neu ausgewertet [19, 53, 72].

Die polarisationsoptischen Mikrofotografien in Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 deuteten bereits darauf hin, dass die Materialien alle SmA-SmC-Phasenumwandlungen zeigen. Die Direktorneigungswinkel $\theta(T - T_{AC})$ sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Hier bestätigt sich der Trend, der für die chirale Serie gefunden wurde. Die Trisilane (TriSi und iso-TriSi) zeigen mit 27° und 31° die größten Tiltwinkel gefolgt, vom Disilan mit $22,5^\circ$. Das Monosilan zeigt mit Werten bis zu 9° die niedrigsten Tiltwinkel und damit sogar noch niedrigere Werte als das chirale Monosilan aus Abbildung 5.11.

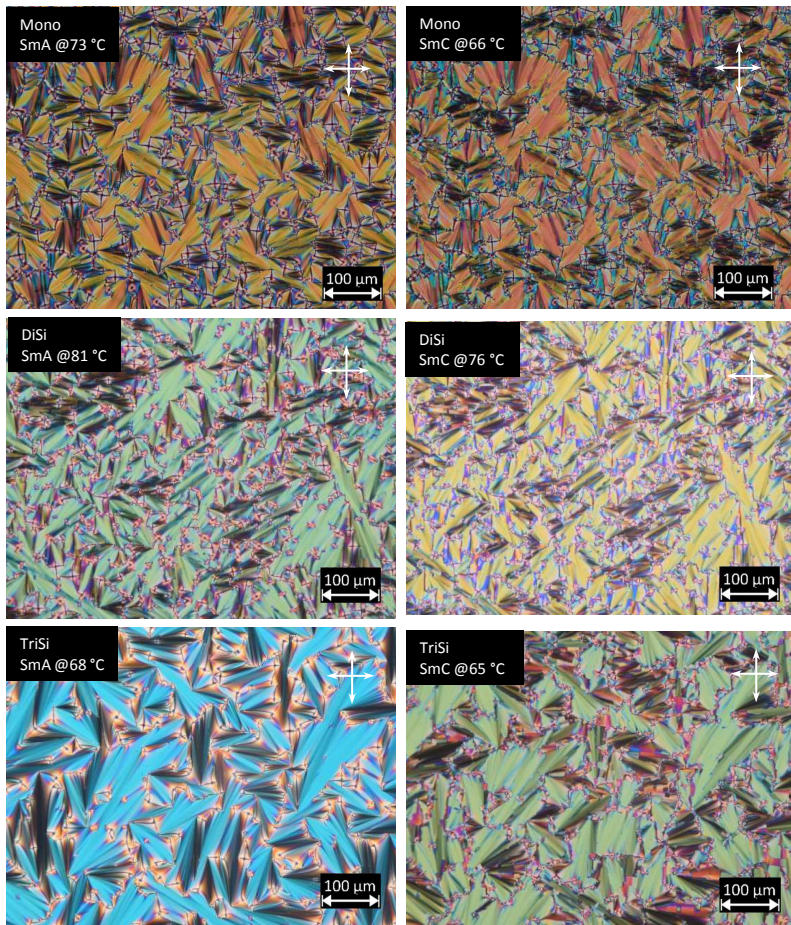


Abbildung 5.15: Polarisationsmikroskopische Texturen für die achirale Serie. Das Monosilan (Mono, oben), Carbodisilan (DiSi, Mitte) und Carbotrisilan (TriSi, unten) zeigen für die SmA-Phase (links) Fächertexturen und die SmC-Phase (rechts) gebrochene Fächertexturen in LC-Zellen (10 μm, Polyimid) bei den angegebenen Temperaturen.

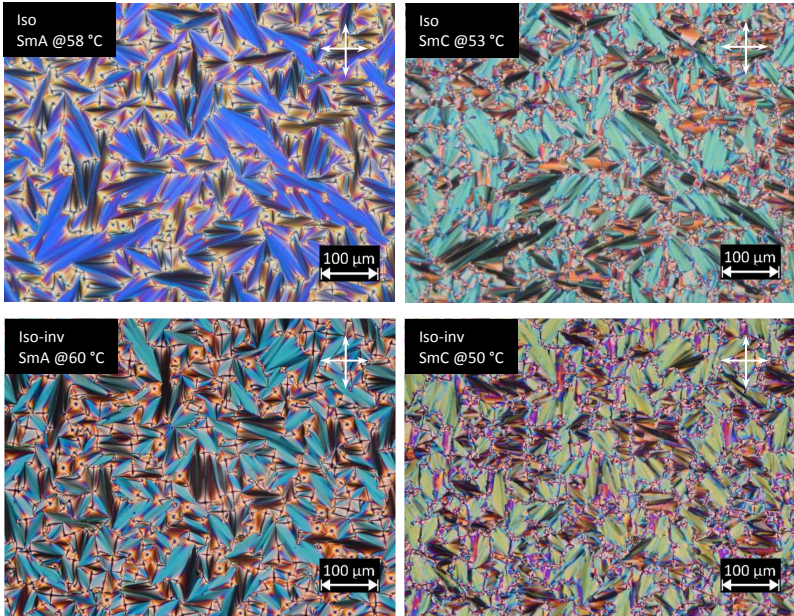


Abbildung 5.16: Polarisationsmikroskopische Texturen für die beiden verzweigten Isosilane Isocarbosilan und das invertierte Isocarbosilan (Iso und Iso-inv). Sie zeigen in der SmA-Phase (links) Fächertexturen und der SmC-Phase (rechts) gebrochene Fächertexturen in LC-Zellen (10 μm, Polyimid) bei den angegebenen Temperaturen.

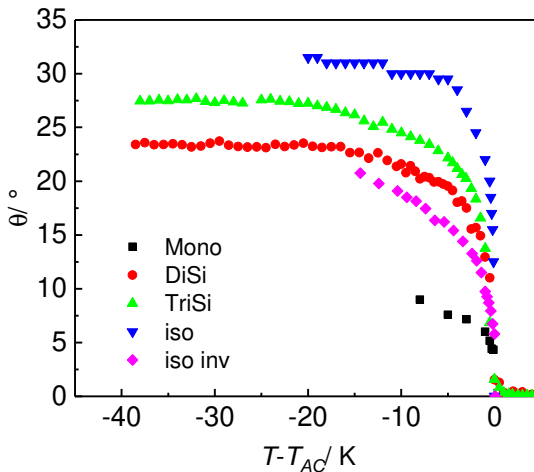


Abbildung 5.17: Optische Tiltwinkel $\theta(T - T_{AC})$ der achiralen Serie bestimmt mit dem rotierenden Analysator-Aufbau. Die Tiltwinkel des Monosilans wurden manuell am POM bestimmt.

Die über Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten temperaturabhängigen relativen smektischen Schichtdicken $d/d_{AC}(T - T_{AC})$ sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Für das Carbotri- und das -disilan sowie das Isosilan zeigt sich der typische Verlauf einer `de Vries'-Umwandlung. Die Schichtdicke steigt innerhalb der SmA-Phase stark an und erreicht am SmA-SmC-Phasenübergang ein lokales Maximum. Die Schicht kontrahiert beim weiteren Abkühlen geringfügig (0,5%, 0,4 % und 1,1 %), um dann wieder anzusteigen. Für die R -Werte in Tabelle 5.2 ergibt sich $R = 0,25$, $R = 0,28$ und $R = 0,29$. Damit rangiert auch das achirale Trisilan unter den besten `de Vries'-Materialien. Auch die Schichtdicke des Monosilans kontrahiert nur geringfügig (0,7%).

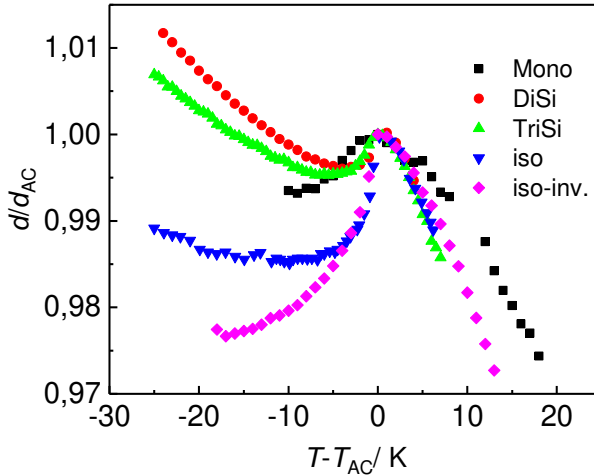


Abbildung 5.18: Smektische Schichtdicke $d(T-T_{AC})$ der achiralen Serie bestimmt durch SAXS.

Da es allerdings auch die geringsten Tiltwinkel aufweist, ergibt sich ein R -Wert von $R = 0,75$. Das ist in dieser Serie der größte R -Wert. Es ist damit eher als konventioneller FLC einzustufen. Im Vergleich der verzweigten Carbosilane (Isotrisilan und invertiertes Isotrisilan) bestätigt sich ein Trend, der in der Literatur bereits bekannt ist.

Tabelle 5.2: R -Werte, Tiltwinkel bei der Temperatur der maximalen Schichtkontraktion $T_{max}-T_{AC}$, Schichtkontraktion SK in % für die achirale Serie.

Material	T_{max} / K	$SK / \%$	$\theta(T_{max}) / ^\circ$	R -Wert
TriSi	-5,5	0,47	22,6	0,25
DiSi	-4,0	0,40	18,3	0,28
Mono	-9,0	0,70	9,0	0,75
iso	-5,0	1,10	29,5	0,29
iso-inv.	-17	2,33	20,8	0,60

Das Invertieren des Kerns, obwohl nur eine kleine Änderung des Mesogens, führt zu einer starken Reduktion des 'de Vries'-Charakters [47, 53, 72]. Mit Tiltwinkeln bis zu ca. 21° und einer Schichtkontraktion von 2,3 % ergibt sich lediglich ein R -Wert von 0,6 für das invertierte Isotrisilan.

Der Verlauf der smektischen Schichtdicke in Abbildung 5.18 zeigt auch nicht den typischen Wiederanstieg der Schichtdicke für tiefere Temperaturen in der SmC-Phase. Es ist damit kaum noch als 'de Vries'-Material zu bezeichnen. Dieser Unterschied und weitere Trends sollen mithilfe der 2D Röntgendiffraktogramme näher betrachtet und erklärt werden.

Für die achirale Serie war es möglich, Röntgendiffraktogramme von Monodomänen zu untersuchen. Somit kann S_2 direkt und ohne Kenntnis der optischen Doppelbrechung aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 jeweils für eine Temperatur in der SmA-Phase (links) und der SmC-Phase (rechts) gezeigt. Die Streuintensität $I(2\theta)$ ist sowohl für die Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich als auch die diffusen Weitwinkelmaxima in Abbildung 5.21 (Mono, DiSi, TriSi) und Abbildung 5.22 (iso und iso-inv) dargestellt.

Betrachtet man zunächst die 2D Röntgendiffraktogramme, sind die typischen Merkmale smektischer Phasen zu erkennen, wie sie bereits in Kapitel 5.1.1 vorgestellt wurden. Im Kleinwinkelbereich finden sich sowohl für die SmA-Phase (links) als auch die SmC-Phase (rechts) scharfe und intensive Beugungsmaxima. Diese, von der smektischen Schichtordnung herrührende BRAGG-Peaks, geben ebenfalls die Richtung der Schichten und damit der Schichtnormalen \mathbf{z} an. Im Weitwinkelbereich sind diffuse Maxima zu erkennen, die durch die fluiden Kohlenwasserstoff- und Carbosilananteile entstehen.

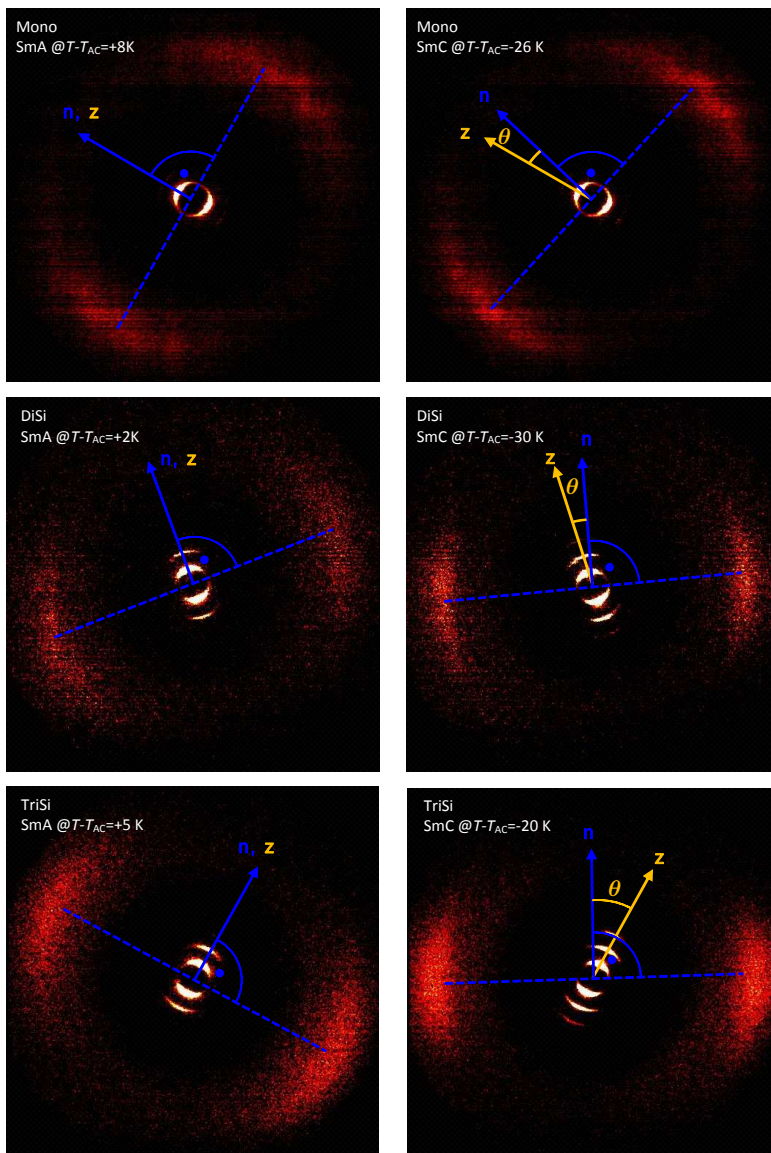


Abbildung 5.19: 2D Röntgendiffraktogramme der achiralen Serie (Mono-, Di-, Trisilan). Die Richtung der Schichtnormalen \mathbf{z} ist durch scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich gegeben, \mathbf{n} zeigt senkrecht zu den diffusen Weitwinkelpeaks. In den SmC-Phasen schließen \mathbf{n} und \mathbf{z} den Tiltwinkel θ ein.

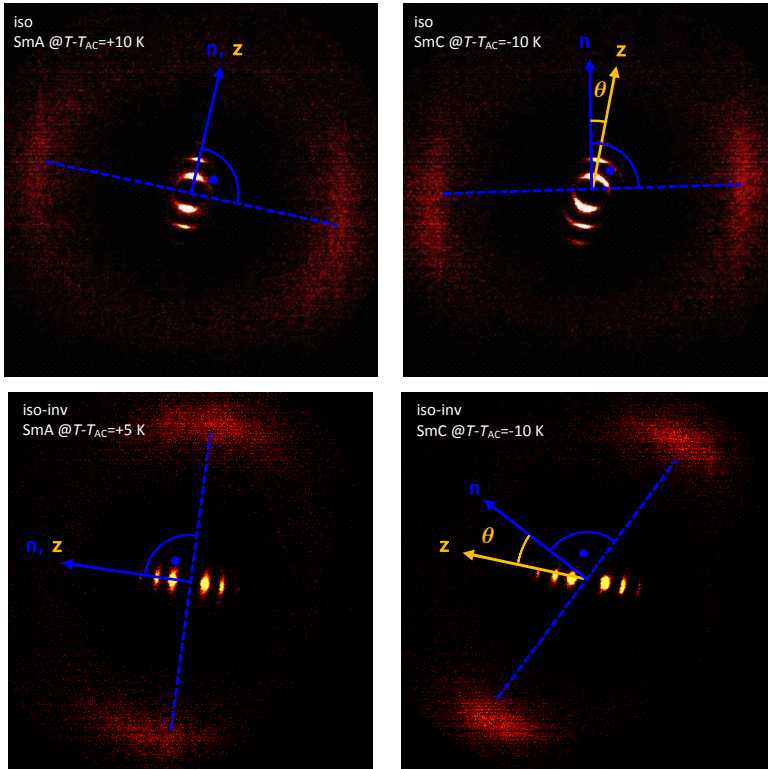


Abbildung 5.20: 2D Röntgendiffraktogramme der verzweigten achiralen Carboxilane (Isosilan und invertiertes Isosilan). Die Richtung der Schichtnormalen \mathbf{z} ist durch scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich gegeben, der Direktor \mathbf{n} zeigt senkrecht zu den diffusen Weitwinkelmaxima. In den SmC-Phasen schließen \mathbf{n} und \mathbf{z} den Tiltwinkel θ ein.

Zusammen mit dem charakteristischen Verlauf der smektischen Schichtdicke ist die Phase eindeutig als SmC-Phase identifiziert. Direktor \mathbf{n} , Tiltwinkel θ und Schichtnormale \mathbf{z} sind in Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Für eine quantitative Beurteilung müssen jedoch die 1D Röntgendiffraktogramme betrachtet werden, die durch Integration des 2D Röntgenbildes berechnet werden. Die Diffraktogramme $I(2\theta)$ sind in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 gezeigt.

Vergleicht man die SmA-Phasen mit den SmC-Phasen ist zu erkennen, dass sich die Weitwinkelmaxima im Vergleich zur SmA-Phase um den Tiltwinkel drehen. Häufig ist dieser Winkel jedoch kleiner als der gemessene optische Tiltwinkel. Die Richtung der Neigung der Phase lässt sich nicht kontrollieren und daher ist es möglich, dass sich die Phase auch in Richtung des Röntgenstrahls neigt und damit nur teilweise aufgelöst wird. In allen hier gezeigten Diffraktogrammen ist der Direktorneigungswinkel zumindest zum Teil zu erkennen.

Bereits hier zeigen sich gravierende Unterschiede und eine starke Abhängigkeit der Beugungsmaxima von der Länge der Carbosilaneinheit.

Betrachtet man die Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich, so zeigen alle Materialien ein Beugungsmaximum zweiter Ordnung. Die Schichtstruktur und damit die Translationsordnung sind durch die Nanosegregation der Silaneinheiten in allen Materialien stark ausgeprägt. Geht man vom Monocarbosilan (Mono) über das Carbodisilan (DiSi) zum Carbotrisilan (TriSi), so zeigt sich, dass die Translationsordnung sogar noch stärker wird. Für das Disilan und das Trisilan werden bereits Schichtreflexe dritter Ordnung beobachtet (003 Reflex, vgl. auch Abbildung 5.19). Das Maximum zweiter Ordnung, dessen Intensität ein Maß für die Güte der Translationsordnung ist, zeigt eine steigende Intensität mit längerer Carbosilaneinheit. Damit bestätigt sich der Trend der chiralen Serie aus Abbildung 5.12. Die lamellare Ordnung steigt, wenn die nanosegregierende Einheit größer wird. Vergleicht man die drei isomeren Carbotrisilane (TriSi, Iso und Iso-inv) zeigt sich im Kleinwinkelbereich, dass alle drei Materialien eine ähnlich hohe Translationsordnung zeigen. Alle drei zeigen ausgeprägte Schichtmaxima zweiter und dritter Ordnung. Die Güte der Translationsordnung scheint nicht von der Anknüpfung der Carbosilaneinheit an das Mesogen abzuhängen. Ebenso spielt die relative Anordnung des mesogenen Phenylpyrimidinkerns offensichtlich keine Rolle und führt im Isosilan (Iso) und dem invertierten Isosilan (Iso-inv) nahezu zur selben Translationsordnung.

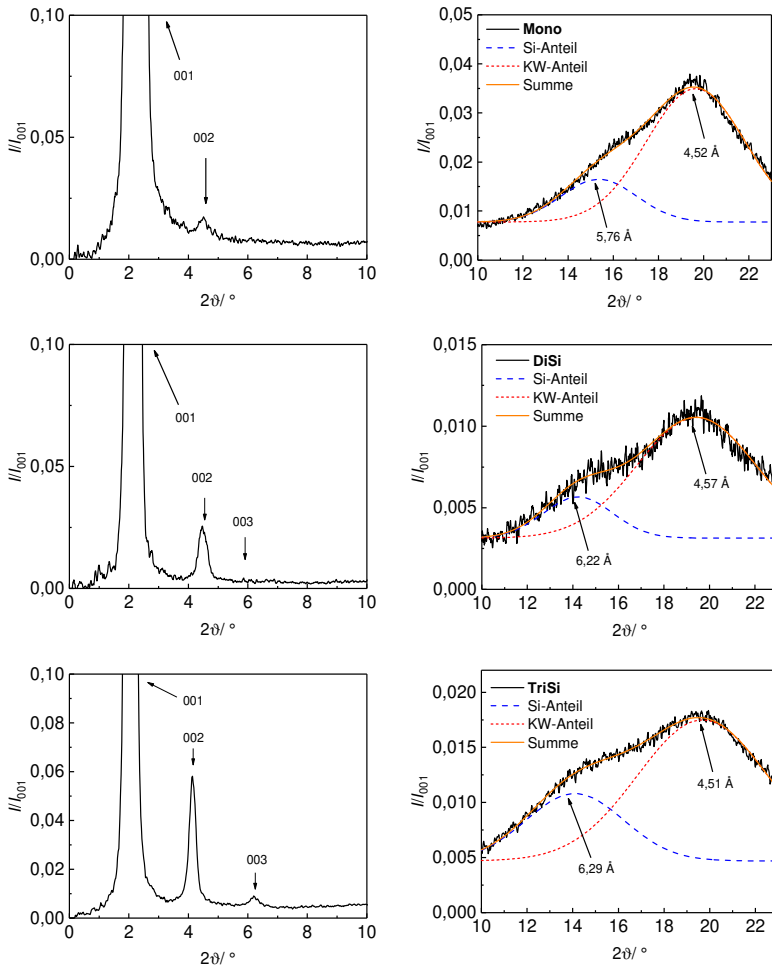


Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramme $I(2\theta)$ für die achirale Serie (Mono-, Di- und Tri-silan) für $T - T_{AC} = -5$ K im Kleinwinkel- (links) und Weitwinkelbereich. Es zeigen sich im Kleinwinkelbereich die scharfen Schichtreflexe und im Weitwinkelbereich diffuse Maxima aus der fluiden Nahordnung der Silan- und Kohlenwasserstoff-Segmente innerhalb der smektischen Schichten.

Der Weitwinkelbereich in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 zeigt die fluiden Anteile der Phase. Hier ist, wie bereits bei der chiralen Serie, ein Kohlenwasserstoffanteil (KW-Anteil) und ein Carbosilananteil (Si-Anteil) zu erkennen. Die diffusen Weitwinkelmaxima bestehen aus zwei Anteilen, die mithilfe zweier Gaußkurven voneinander separiert werden können. Im Falle der beiden Isosilane sind der Carbosilananteil und der Kohlenwasserstoffanteil jedoch bei so ähnlichen Beugungswinkeln, dass eine Trennung nicht möglich war. Trotzdem ist hier eine leichte Asymetrie zu erkennen und die Nanosegregation ist somit auch dort erkennbar.

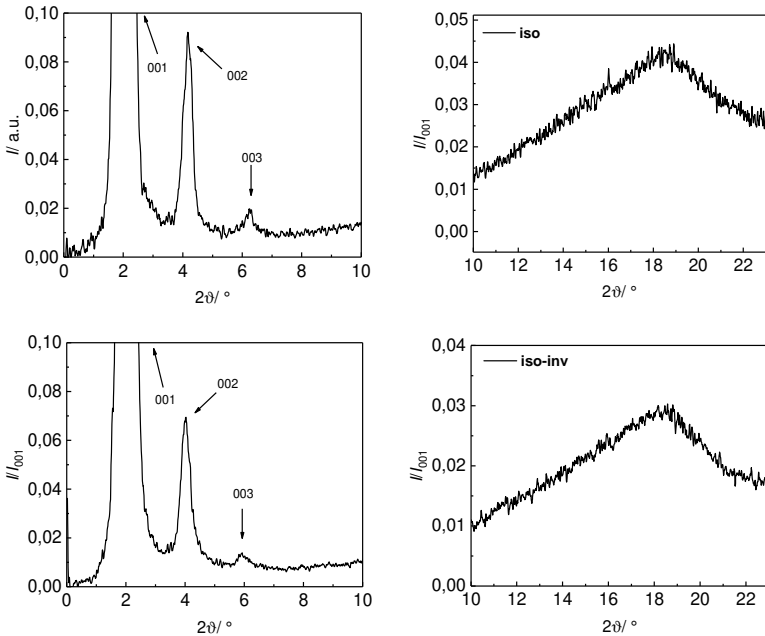


Abbildung 5.22: Röntgendiffraktogramme $I(2\vartheta)$ für die verzweigten Carbosilane (Isosilan und invertiertes Isosilan) für $T-T_{AC}=-5$ K im Kleinwinkel- (links) und Weitwinkelbereich. Es zeigen sich im Kleinwinkelbereich die scharfen Schichtreflexe und im Weitwinkelbereich diffuse Maxima aus der fluiden Nahordnung der Silan- und Kohlenwasserstoff-Segmente innerhalb der smektischen Schichten. Kohlenstoff- und Carbosilananteil konnten hier aufgrund der zu ähnlichen Winkel der Maxima nicht separiert werden.

Im Vergleich zu Organosiloxanen sind die Maxima von Kohlenwasserstoffanteil und Carbosilan jedoch bei deutlich ähnlicheren Beugungswinkeln zu finden. Eine genauere Betrachtung der Diffraktogramme im Weitwinkelbereich zeigt jedoch, dass der Kohlenwasserstoffanteil der diffusen nanosegregierten Schichten deutlich stärker geordnet ist, als der Carbosilananteil. Dies ist analog zum Verhalten der Carbosiloxane in [35, 97] und wird später noch durch einen Vergleich der verzweigten und unverzweigten Carbosilane unterestützt.

Die diffusen Weitwinkelmaxima der Silan- und Kohlenwasserstoffdomänen sind nur wenig temperaturabhängig und liefern im Fall der Kohlenwasserstoffe einen lateralen Abstand von etwa 4,5 Å. Die Carbosilansubschichten sind hier von der Länge der Carbosilaneinheiten abhängig und zeigen ihre Maxima bei ca. 5,8 Å im Monosilan, 6,2 Å im Disilan und 6,3 Å im Fall des Trisilans. Dies, wie bereits in der chiralen Serie, zeigt eindeutig, dass die Carbosilaneinheit nanosegregiert.

Untersucht man nun die Weitwinkelmaxima etwas genauer und integriert, wie in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 beschrieben, die Intensität über den Azimutwinkel χ_r , lässt sich aus dem Intensitätsprofil mit Gleichung (5.5) eine Anpassung vornehmen, welche die Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2 erlaubt. In Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24 sind diese Weitwinkelprofile für die SmA-Phase ($T - T_{AC} = 2$ K) und die SmC-Phase ($T - T_{AC} = -5$ K) gezeigt. Neben der Verschiebung der Profile in χ_r -Richtung durch den Direktorneigungswinkel ist außerdem eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Änderung der Form der Profile zu erkennen. Die Profile der SmC-Phase zeigen eine höhere Amplitude und zeigen eine leicht geringere Halbwertsbreite, was bereits darauf schließen lässt, dass zumindest in einigen der Materialien der Orientierungsordnungsparameter am SmA-SmC Übergang ansteigt.

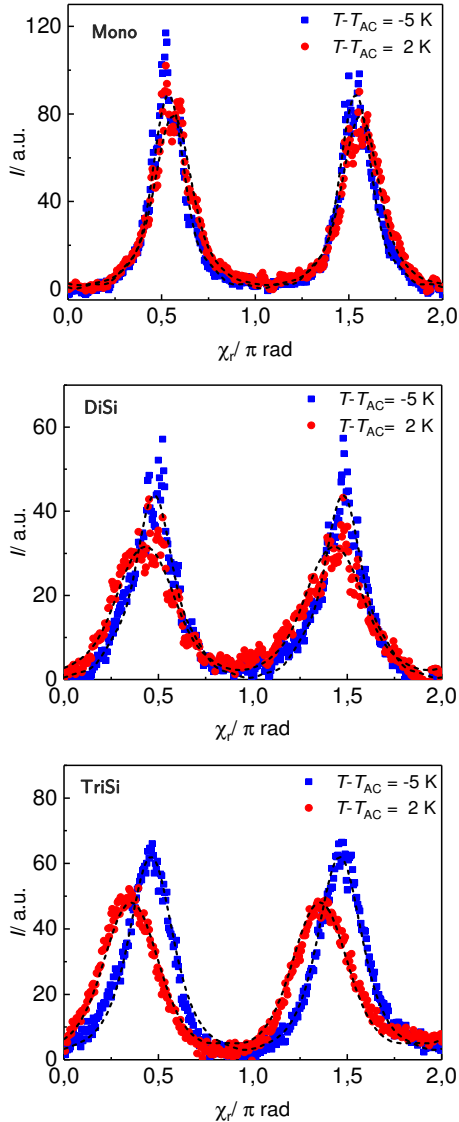


Abbildung 5.23: Streuintensität der Weitwinkelprofile $I(\chi_r)$ der diffusen Weitwinkelmaxima der 2D Röntgendiffraktogramme der achiralen Serie (Mono-, Di- und Trisilan) für die SmA-Phase (rot) und SmC-Phase (blau). Die gestrichelten Linien sind Anpassungen an Gleichung (5.5) zur Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters.

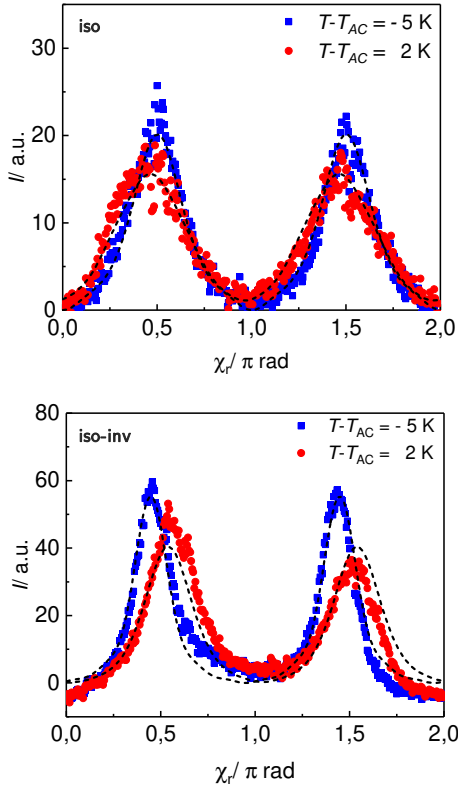


Abbildung 5.24: Streuintensität der Weitwinkelprofile $I(\chi_r)$ der diffusen Weitwinkelmaxima der 2D Röntgendiffraktogramme der achiralen Serie (Isotrisilan und invertiertes Isotrisilan) für die SmA-Phase (rot) und SmC-Phase (blau). Die gestrichelten Linien sind Anpassungen an Gleichung (5.5) zur Bestimmung des Ordnungsparameters.

Um dies zu quantifizieren wurde aus diesen Profilen der Orientierungsordnungsparameter S_2 bestimmt. In Abbildung 5.25 ist zu erkennen, wie S_2 für alle Materialien der Serie am SmA-SmC-Übergang zumindest leicht ansteigt. Ebenso sind die absoluten Werte von S_2 vor allem in der SmA-Phase sehr unterschiedlich.

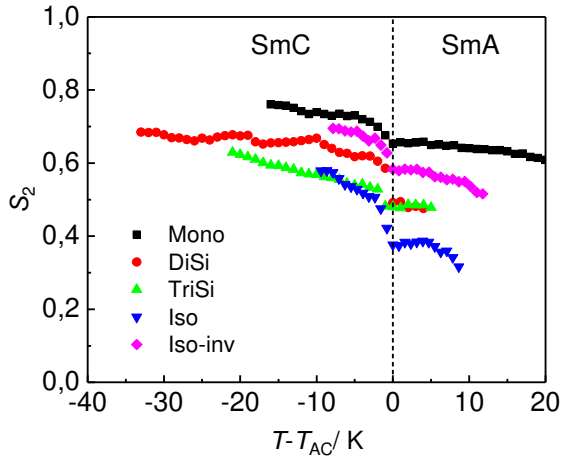


Abbildung 5.25: Orientierungsordnungsparameter $S_2(T - T_{AC})$ der achiralen Serie bestimmt durch 2D WAXS.

Die drei `de Vries´-Materialien TriSi, DiSi, und Iso, zeigen die kleinsten Orientierungsordnungsparameter in der SmA-Phase. Das Isosilan zeigt dabei mit Werten von $S_2 \approx 0,4$ eine besonders niedrige Orientierungsordnung. Das TriSi und DiSi ist in der SmA-Phase mit $S_2 \approx 0,50$ ebenfalls noch stark ungeordnet. Das Monosilan und das invertierte Isosilan, die beide kein ausgeprägtes `de Vries´-Verhalten zeigen, haben in der SmA-Phase deutlich größere Ordnungsparameter von $S_2 \approx 0,65$ und $S_2 \approx 0,60$.

Bei der Phasenumwandlung in die SmC-Phase zeigen alle Substanzen einen Anstieg der Orientierungsordnung. Dieser Anstieg des Ordnungsparameters ist, wie bereits erwähnt, ausschlaggebend für eine Kompensation der Schichtkontraktion. Wie stark der Ordnungsparameter im Vergleich zur SmA-Phase ansteigt, ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass der Anstieg für das Isosilan am größten ist. Das Trisilan und Disilan zeigen ebenfalls noch einen sehr starken Anstieg. Lediglich

die beiden eher konventionellen FLCs, das Monosilan und das invertierte Isosilan, zeigen mit 16 % und 19 % den geringsten Anstieg und auch das geringste 'de Vries'-Verhalten (vgl. Tabelle 5.2 und Abbildung 5.18). Dennoch unterscheiden sich vor allem das Carbodisilan vom Carbotrisilan und dem Isosilan deutlich voneinander.

Das ist besonders auffällig, wenn nach Gleichung (1.6) die effektive Moleküllänge L_{eff} berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen wird (siehe Abbildung 5.26). Beim Trisilan und dem Isosilan steigt die effektive Moleküllänge am SmA-SmC-Phasenübergang stark an. Das bedeutet, dass sich zusätzlich zur ansteigenden Orientierungsordnung der Grad der Interdigitation in den smektischen Doppelschichten ändert. Die Interdigitation der Schichten nimmt ab, die effektive Moleküllänge folglich zu, was zusätzlich zu einer Kompensation der Schichtschumpfung beim Übergang in die SmC-Phase führt. Das ist der Grund, warum das Isosilan, trotz der immensen Tiltwinkel von bis zu 31° , immer noch einen ausgeprägten 'de Vries'-Charakter hat ($R = 0,29$). Das Disilan hingegen zeigt eine nahezu konstante effektive Moleküllänge L_{eff} und damit auch einen nahezu konstanten Interdigitationsgrad der partiellen Doppelschichten.

Tabelle 5.3: Orientierungsordnungsparameter $S_2(T_{AC})$ am Punkt der Phasenumwandlung, maximaler Ordnungsparameter $S_{2,\text{max}}$ tief in der SmC-Phase und maximaler prozentualer Anstieg ΔS_2 für die achirale Serie.

	Mono	DiSi	TriSi	Iso	Iso-inv
$S_2(T_{AC})$	0,65	0,49	0,48	0,38	0,58
$S_{2,\text{max}}$	0,76	0,68	0,62	0,58	0,69
$\Delta S_2/\%$	16	39	31	54	19

Hier führt also lediglich der Anstieg des Orientierungsordnungsparameters zu einer Reduktion der Schichtschumpfung und zu einem 'de Vries'-Charakter. Beim Trisilan hingegen führt, wie beim Isosilan, eine Kombination aus Anstieg der Orientierungsordnung und Änderung in der Interdigitation zu einem ausgeprägten 'de Vries'-Verhalten ($R=0,25$). Das Monosilan und das invertierte Isosilan, zeigen eine nahezu konstante Interdigitation und nur einen geringen Anstieg des Orientierungsordnungsparameters S_2 und verhalten sich mit $R = 0,75$ und $R = 0,60$ eher konventionell.

Man kann hier also zusammenfassend festhalten, dass die Nanosegregation durch die längeren Carbonsilaneeinheiten ein wichtiger Faktor bei der Kompensation der Schichtschumpfung ist. Da der Mechanismus in vielen Fällen allerdings eine Kombination aus einem Anstieg der Orientierungsordnung und einer Änderung des Interdigitationsgrades ist, spielen auch sterische Faktoren oder Wechselwirkungen der mesogenen Kerne eine ebenso wichtige Rolle.

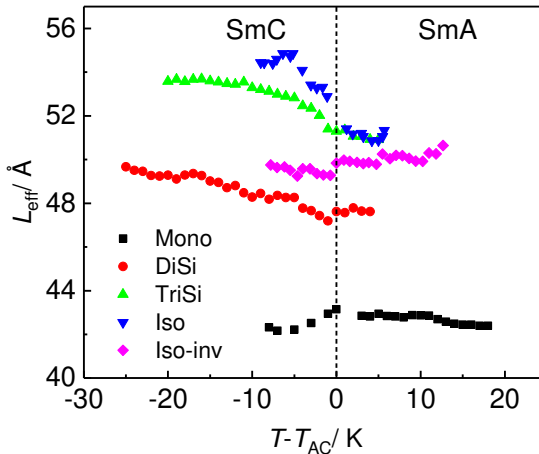


Abbildung 5.26: Effektive Moleküllänge $L_{\text{eff}}(T - T_{AC})$ bestimmt aus der smektischen Schichtdicke d , dem Ordnungsparameter S_2 und dem Direktorneigungswinkel θ für die achirale Serie. Änderungen von L_{eff} hängen mit Änderungen des Interdigitationsgrades zusammen.

Dieser Punkt lässt sich am besten am Unterschied der beiden Isosilane erklären: Trotz sehr ähnlicher Struktur, Phasensequenz und einer starken Translationsordnung in beiden Materialien führt das Invertieren des Kerns zu einem deutlich unterschiedlichen 'de Vries'-Charakter. Sowohl die Interdigitation als auch die Struktur und die Ordnung innerhalb der SmA-Phase scheinen maßgeblich von den Kern-Kern-Wechselwirkungen abzuhängen, die durch die Inversion der Kernorientierung eine starke Änderung erfährt. Da dies der einzige Punkt ist, in dem sich die beiden Materialien unterscheiden, ist beim gezielten Design von 'de Vries'-FLCs neben den nanosegregierenden Kopfgruppen darauf zu achten, mesogene Kerne auszuwählen, die ein 'de Vries'-Verhalten fördern können.

Die effektive Moleküllänge und ein Vergleich des Carbotrisilans mit dem Isosilan gibt zusätzlich Aufschluss über die Struktur und Ordnung der Silanketten in den nanosegregierenden Schichten. Zunächst soll aber mithilfe von Simulationen geklärt werden, wie steif oder flexibel die Silanketten im Vergleich mit Alkylketten sind. Hierfür wurden von Robert P. Lemieux im Rahmen unserer Kooperation DFT Simulationen (B3LYP/6-31G*; Spartan'16, Wavefunction Inc.) durchgeführt, um die Energie der verschiedenen Konformationen der Carbotrisilankette zu vergleichen. Als Modellsubstanz für das lineare Carbotrisilan dient hier 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisiladekan. Abbildung 5.27 zeigt die relativen Energieprofile als Funktion der verschiedenen Torsionswinkel. Dabei ist zu erkennen, dass die Energieprofile der Rotation um Si-C-Bindungen ($\phi_2 - \phi_5$) deutlich flacher sind als die Rotation um C-C-Bindungen (ϕ_1), vor allem für Torsionswinkel zwischen 40° und 80° . Das bedeutet, dass die Tricarbosilan Endgruppe konformativ deutlich weniger eingeschränkt ist als Alkylketten [53]. Die Minima der Energieprofile von $\phi_2 - \phi_5$ sind zudem deutlich breiter.

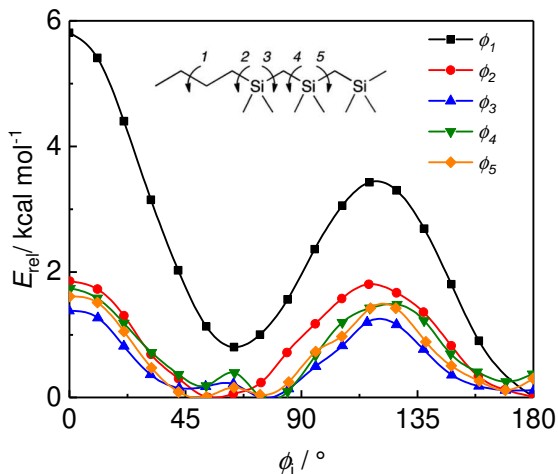


Abbildung 5.27: Relative Energieprofile $E_{\text{rel}}(\phi_i)$ des 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisiladecans als Funktion der Torsionswinkel ϕ_i , die durch die Kohlenstoffatome C-7, C-8, C-9 und C10 (ϕ_1); C-5, Si-6, C7 und C-8 (ϕ_2); Si-4, C-5, Si-6 und C-7 (ϕ_3); C-3, Si-4, C-5 und Si-6 (ϕ_4) und Si-2, C-3, Si-4 und C-5 (ϕ_5) definiert sind. Die Energien wurden mittels DFT auf dem B3LYP/6-31G* Niveau berechnet [53].

Die zugehörigen 'gauche' Konformere sind sehr ähnlich in der Energie, was zu einer breiteren Verteilung an Molekülgeometrien führt.

Fünf dieser Konformere sind in Abbildung 5.28 mit ihrer Energie relativ zum globalen Minimum gezeigt. Neben dem völlig gestreckten Konformer K1 (anti Konformation) zeigen sich 4 weitere, stark gewinkelte Konformere. Konformere K3 und K4 zeigen dabei zwischen Alkylkette und Carbosilaneinheit einen nahezu rechten Winkel. Konformer K5 ist hakenförmig. Im zeitlichen Mittel über diese Konformationen folgt damit eine etwa halbkreisförmige Form.

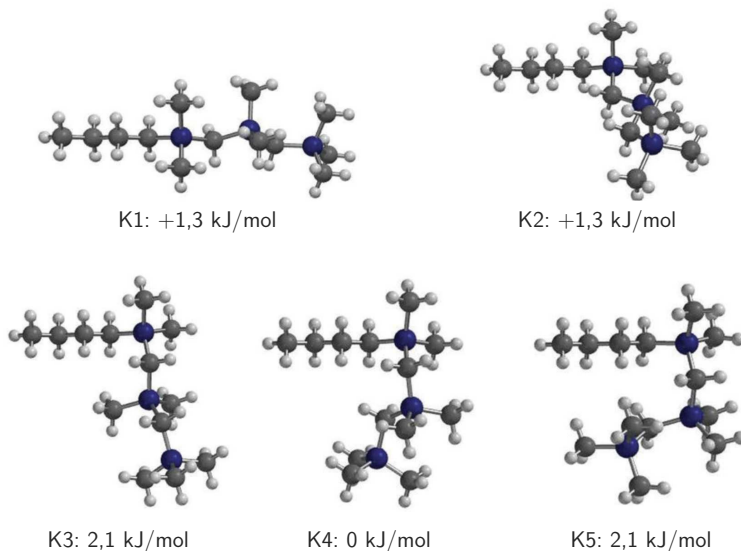


Abbildung 5.28: Energieminimierte Konformere (DFT, B3LYP/6-31G*) des 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisiladekans und deren Energie relativ zum Konformer K4.

Da sich auch zeigen lässt, dass die Carbosilane, ähnlich wie die Carbosiloxane [35, 97], eine deutlich niedrigere Orientierungsordnung haben, stützt dies die These. Außerdem wird diese These dadurch gestärkt, dass sich das lineare Carbotrisilan (TriSi) nur marginal vom Isosilan (Iso) unterscheidet. Sowohl die effektive Moleküllänge L_{eff} als auch die mesogenen Eigenschaften ähneln sich stark, auch wenn die Anknüpfung der Trisilankette im Falle des Isosilans zu einer sterisch anspruchsvolleren Geometrie führen sollte. Da aber, wie gezeigt, auch das lineare Carbotrisilan im zeitlichen Mittel nicht in ausgestreckter Form vorliegt, ist diese Ähnlichkeit zu erklären.

Mit diesen Untersuchungen an den beiden homologen Reihen konnte gezeigt werden, dass die terminale Carbosilaneinheit einen enormen Einfluss auf das Verhalten der LC-Phasen hat. Längere Carbosilaneinheiten stabilisieren die SmC/SmC*-

Phase, führen zu höheren Direktorneigungswinkeln und damit auch zu einer größeren Spontanpolarisation. Eine höhere Translationsordnung der längeren Homologen ermöglicht smektische Phasen, bei denen die Orientierungsordnung vor allem in der SmA/SmA*-Phase niedrig sein kann. Dies führt vor allem bei den Carbotrisilanen QL32-6, TriSi und Iso zu einem stark ausgeprägten `de Vries´-Verhalten. Mechanistisch ist bei diesen Materialien, neben dem Anstieg der Orientierungsordnung zusätzlich eine Änderung des Interdigitationsgrades in den partiellen Doppelschichten zu beobachten, die im Fall des Iso-inv und des Monosilans nicht zu beobachten ist. Zusätzlich konnte im Fall des QL32-6 gezeigt werden, dass ein stärker ausgeprägtes `de Vries´-Verhalten tatsächlich die optische Qualität in SSFLC-Filmen erhöhen kann.

5.2 Die Phasenumwandlung in carbosilan-terminierten Flüssigkristallen

5.2.1 Spezielle Grundlagen: Das LANGEVIN Modell zum elektro-optischen Verhalten von `de Vries´ Flüssigkristallen

Schon früh nach der Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle des `de Vries´-Typs rückten die elektro-optischen Eigenschaften ins Visier der Forscher. Neben einem stark ausgeprägten und schnellen elektroklinen Effekt [18, 28, 38, 96, 98, 99] kommt es zudem zu einer Kopplung des elektroklin induzierten Tiltwinkels θ an die optische Doppelbrechung, d.h. die Doppelbrechung wird eine Funktion des Tiltwinkels [36, 38, 39, 49, 54, 96].

Zur Beschreibung dieses Verhaltens entwickelte die Arbeitsgruppe um N. A. Clark an der Universität Boulder, Colorado, ein statistisches Modell, dass die SmA*-SmC* Phasenumwandlung bzw. das elektro-optische Verhalten beim elektroklinen

Effekt in der SmA*-Phase beschreiben soll und die fehlende Schichtschrimpung erklären kann.

Die Annahmen des Modells gehen auf die Ideen von Adriaan de Vries [100, 101] und einen LANGEVIN-DEBYE Ansatz von Fukuda et al. [36, 38, 102, 103] zurück, der sich einer Analogie aus dem Ferromagnetismus bedient. Sie sind in Abbildung 5.29 veranschaulicht. Um die fehlende Schichtschrimpung zu erklären wird angenommen, dass die Mesogene in der SmA*-Phase bereits um einen festen Neigungswinkel θ_K geneigt sind. Eine Korrelation der Richtung dieser Neigung fehlt jedoch, sodass die Moleküle in azimuthaler Richtung (ϕ – Richtung) völlig ungeordnet sind (Abbildung 5.29 links). Dies führt dazu, dass die Moleküle einen Konus mit dem Öffnungswinkel θ_K aufspannen, wie er in Abbildung 5.29 (oben) gezeigt ist. Diese spezielle Anordnung der Mesogene in der SmA*-Phase führt zu einer Verteilung, die häufig als „hollow-cone“ Verteilung bezeichnet wird. Der resultierende makroskopische optische Tiltwinkel θ des Direktors ist auf Grund der fehlenden Korrelation jedoch, wie von der Symmetrie der SmA-Phase verlangt, immer noch null. Beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase oder im Fall der Induktion eines Tiltwinkels durch den elektroklinen Effekt ($E > 0$ oder $T < T_{AC}$), beginnen die Mesogene sich auf einer Seite des Konus anzusammeln. Die azimuthale Korrelation steigt (Abbildung 5.29 Mitte), die **c**-Direktoren zeigen zunehmend in dieselbe Richtung und ein makroskopischer Direktorneigungswinkel $\theta > 0$ entsteht. Dabei orientieren sich die Querdipolmomente (rote Balken in Abbildung 5.29) in Feldrichtung, was zu einer spontanen Polarisation führt. Mit steigender Feldstärke E (Abbildung 5.29 rechts) wird dieser Effekt stärker und die Orientierungsordnung und damit auch die optische Doppelbrechung steigen an. In der aktuellen Version des Modells [39], variiert der Konusöffnungswinkel zusätzlich noch mit der Temperatur innerhalb festgelegter Grenzen $\theta_{K,\max}$ und $\theta_{K,\min}$.

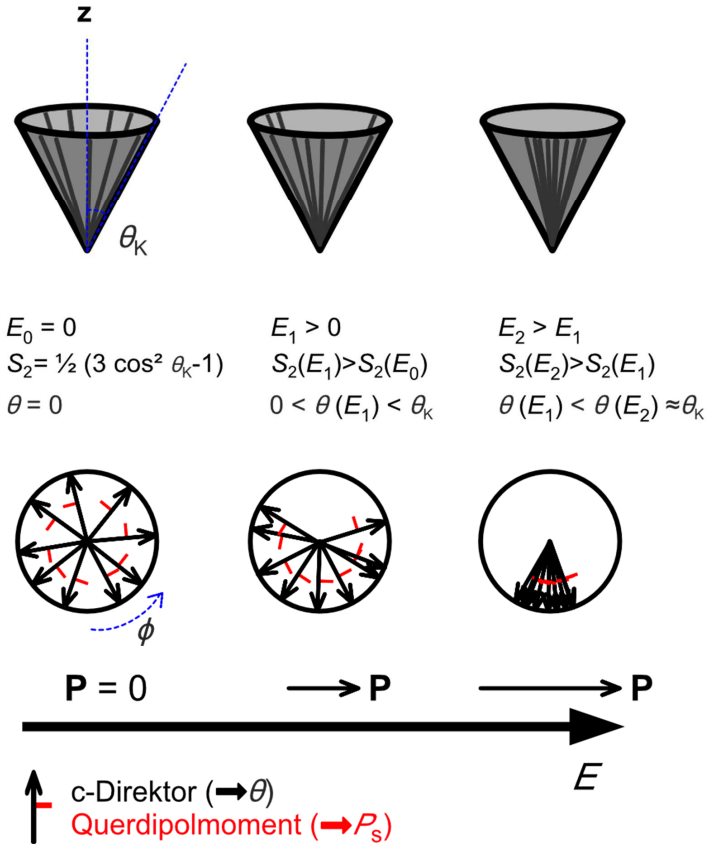


Abbildung 5.29: Veranschaulichung der Annahmen des LANGEVIN-Modells. Die obere Reihe zeigt den Konus mit dem Öffnungswinkel θ_K , auf dem die Moleküle in der SmA*-Phase verteilt sind. Die untere Reihe zeigt die Aufsicht mit dem c-Direktor und dem Azimutwinkel ϕ . Beim Anlegen eines elektrischen Feldes E richten sich die Querdipolmomente (rot) und die Polarisation \mathbf{P} entlang des elektrischen Feldes aus. Dabei sammeln sich die Moleküle mit steigendem elektrischen Feld vermehrt auf derselben Seite des Konus an, was zu einem messbaren Tiltwinkel θ und zu einer spontanen Polarisation P_s führt. Dabei steigt der Orientierungsordnungsparameter S_2 stark an.

Für das Potential wird folgender Ausdruck der freien Energie U verwendet:

$$U = -p_0 E \sin \theta_K \cos \phi (1 + \alpha E \cos \phi) \quad (5.9)$$

Dabei ist $p = p_0 \sin \theta_K$ die Größe des Dipolmoments einer korrelierten Tilt Domäne. Der Term, der linear vom elektrischen Feld E abhängt, $-p_0 E \sin \theta_K \cos \phi$, beschreibt die gewöhnliche Dipolwechselwirkungsenergie und war bereits in einem Vorgängermodell derselben Gruppe Bestandteil der freien Energie [38]. Der neue quadratische Term, $-\alpha p_0 E^2 \sin \theta_K \cos^2 \phi$, skaliert mit dem phenomenologischen Parameter α und führt zu einem sigmoidalen Verlauf der Tiltwinkel θ mit dem elektrischen Feld E [39].

Die Wahrscheinlichkeit einer azimutalen Verteilung wird durch einen „mean-field“-Ansatz bestimmt. Die Verteilungsfunktion ist damit eine Funktion des Konusöffnungswinkels θ_K und des Azimutwinkels ϕ und ergibt sich mit der BOLTZMANN-Konstanten k_B zu:

$$f(\theta_K, \phi) = \frac{\exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right]}{\int_{\theta_{K,\min}}^{\theta_{K,\max}} \int_0^{2\pi} \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right] \sin \theta_K \, d\theta_K d\phi} . \quad (5.10)$$

Die interessanten Observablen sind der Tiltwinkel θ und die relative Doppelbrechung $\Delta n / \Delta n_{\max}$, die sich aus dem Quotient der Doppelbrechung und der maximal messbaren Doppelbrechung Δn_{\max} bei sehr hohen Feldstärken und niedrigen Temperaturen ergibt. Diese Observablen ergeben sich zu:

$$\tan 2\theta = \frac{\langle \sin 2\theta_K \cos \phi \rangle}{\langle \cos^2 \theta_K - \sin^2 \theta_K \cos^2 \phi \rangle} \quad \text{und} \quad (5.11)$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = \frac{\langle \cos^2 \theta_K - \sin^2 \theta_K \cos^2 \phi \rangle}{\cos 2\theta} . \quad (5.12)$$

Details zur Herleitung dieser Gleichungen finden sich in [39]. Die Mittelwerte $\langle \dots \rangle$ in Gleichung (5.11) und (5.12) müssen über alle möglichen Orientierungen der Verteilungsfunktion in Gleichung (5.10) bestimmt werden. Sie berechnen sich als Integralmittelwert mit der Verteilungsfunktion $f(\theta_K, \phi)$:

$$\langle X \rangle = \int_{\theta_{K,\min}}^{\theta_{K,\max}} \int_0^{2\pi} X(\theta_K, \phi) \cdot f(\theta_K, \phi) \sin \theta_K \, d\theta_K d\phi \quad (5.13)$$

Die Integrale in Gleichung (5.11) und (5.12) werden numerisch gelöst.

Dieses Modell kann nun verwendet werden, um Messdaten der relativen Doppelbrechung $\Delta n / \Delta n_{\max}(T, E)$ und des elektroklinen Tiltwinkels $\theta(T, E)$ anzupassen. Der Aufbau des Experiments wurde in 3.2 erläutert. Der Zusammenhang des Messaufbaus mit dem Modell sowie die nötigen Variablen sind in Abbildung 5.30 noch einmal zusammengefasst. Neben den Polarisatoren \mathcal{P} und \mathcal{A} sowie der Zelldicke d_{Zelle} ist ein einzelnes Mesogen gezeigt. Die Schichtnormale \mathbf{z} und der Direktor \mathbf{n} bestimmen die Richtung der Polarisation \mathbf{P} . Der \mathbf{c} -Vektor bestimmt die Richtung der Neigung der Mesogene. Der Azimutwinkel des Konus ist ϕ , sein Öffnungswinkel θ_K .

Für die Anpassung von Messdaten mit dem LANGEVIN-Modell werden zunächst die Grenzwerte $\theta_{K,\max}$ und $\theta_{K,\min}$ aus den Messwerten bestimmt. Dabei ist, wie in Abbildung 5.29 bereits angedeutet, der maximale Konuswinkel $\theta_{K,\max}$ gleich dem maximal gemessenen Tiltwinkel θ_{\max} bei niedrigen Temperaturen und hohen elektrischen Feldstärken:

$$\theta_{K,\max} = \theta_{\max} \quad (5.14)$$

Aus der maximal gemessenen Doppelbrechung Δn_{\max} sowie der Doppelbrechung ohne elektrisches Feld Δn_0 ergibt sich die untere Grenze zu:

$$\theta_{K,\min} = \arccos \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta n_{\max}}{\Delta n_0} + \frac{1}{3}} \quad (5.15)$$

Um die Messdaten simultan anpassen zu können, kann ausgenutzt werden, dass der Nenner in Gleichung (5.11) identisch mit dem Zähler von Gleichung (5.12) ist. Damit kann das Produkt $\frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} \tan 2\theta$ verwendet werden, um eine simultane Anpassung vorzunehmen.

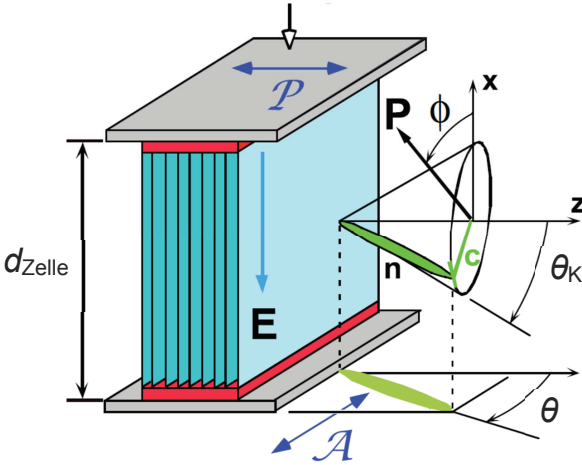


Abbildung 5.30: Schematischer Aufbau der elektro-optischen Messungen. \mathcal{P} und \mathcal{A} sind die Richtungen der gekreuzten Polarisatoren. \mathbf{P} ist die Polarisation, die senkrecht auf dem Direktor \mathbf{n} und der Schichtnormalen \mathbf{z} steht. θ_K ist der Öffnungswinkel des Konus; θ ist der messbare optische Tiltwinkel, der als Projektion des Mesogens auf die Zellebene zu beobachten ist. Der \mathbf{c} Vektor gibt die Richtung der Neigung des Mesogens an. ϕ ist der Azimuthwinkel des Konus. Aus [39].

Shen et al. haben dieses Modell dann an LCs des `de Vries'-Typs getestet. In Abbildung 5.31 ist zu erkennen, dass sich im Falle der verwendeten Substanz W530 sowohl der optische Tiltwinkel $\theta(E)$ als auch die relative Doppelbrechung $\Delta n/\Delta n_{\max}(E)$ quantitativ durch das Modell beschreiben lassen. Die Kurven zeigen für hohe Temperaturen ein nahezu lineares Verhalten des Tiltwinkels θ mit dem elektrischen Feld E . Für Temperaturen nahe der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung zeigt sich zunächst ein steiler Anstieg des Tiltwinkels mit dem elektrischen Feld. Mit steigender Feldstärke flacht die Kurve immer mehr ab. Ein leicht sigmoidaler Verlauf ist zu erkennen. Dieser Verlauf wird gut durch die Anpassung mit dem LANGEVIN-Modells wiedergegeben. Die relative Doppelbrechung zeigt ein ähnliches Verhalten. Bei hohen Temperaturen ist der Verlauf hier jedoch nicht linear.

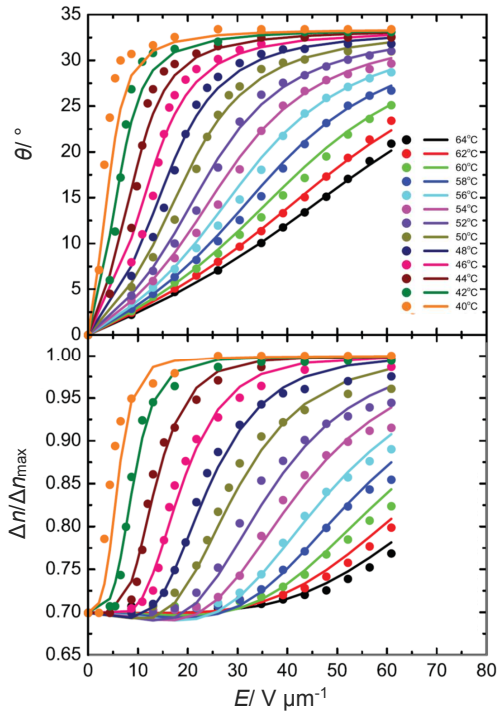
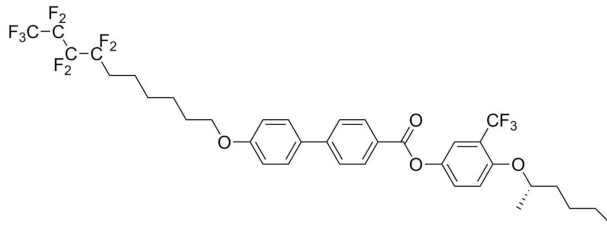


Abbildung 5.31: Elektrokliner Tiltwinkel $\theta(E)$ (oben) und relative Doppelbrechung $\Delta n/\Delta n_{\max}$ (unten) bei verschiedenen Temperaturen in der SmA*-Phase für die de Vries-Substanz W530 aus [39]. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen an das LANGEVIN-Modell dar.

Bei niedrigen Feldstärken bleibt die relative Doppelbrechung zunächst klein und konstant. Erst für höhere Feldstärken steigt die Doppelbrechung dann etwa linear an. Auch dieses Verhalten wird gut vom Modell beschrieben. Die daraus erhaltenen Anpassungsparameter p und α sind in Abbildung 5.32 gezeigt. p fällt hyperbolisch mit der Temperatur ab, da auch der elektrokline Effekt insgesamt mit steigender Temperatur abnimmt. α hingegen fällt etwa linear mit der Temperatur, was auch an den Kurven selbst zu erkennen ist. Mit steigender Temperatur nimmt der sigmoidale Charakter immer mehr ab und sowohl die Doppelbrechung als auch der Tiltwinkel verhalten sich eher linear mit dem elektrischen Feld [39].

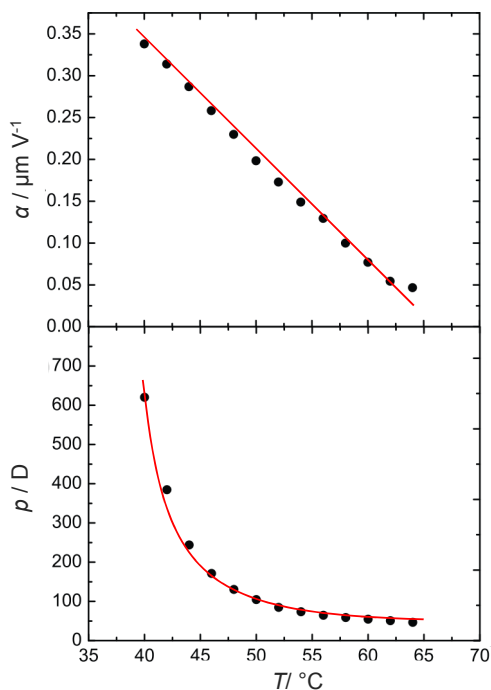


Abbildung 5.32: Anpassungsparameter α und p bei verschiedenen Temperaturen in der SmA*-Phase für die 'de Vries'-Substanz W530 aus [39].

Das LANGEVIN-Modell von Shen et al. scheint sich also gut zu eignen, das elektro-optische Verhalten zumindest einiger `de Vries'-Materialien zu beschreiben, auch wenn die Annahmen, die diesem Modell zugrunde liegen, doch recht restriktiv zu sein scheinen. Die spezielle Orientierungsverteilung, die hier zu Grunde liegt und der dadurch entstehende Konus, weichen deutlich von konventionellen Verteilungsfunktionen klassischer LCs ab. Außerdem gibt es, außer dieser Übereinstimmung des elektro-optischen Verhaltens mit dem Modell, keine zusätzlichen unabhängigen Anhaltspunkte für diese spezielle Verteilungsfunktion der Mesogene [44, 46, 104, 105]. Es bleibt also kritisch zu prüfen, ob das Modell auch das Verhalten der in dieser Arbeit verwendeten Mesogene beschreibt und inwieweit es vom `de Vries'-Charakter selbst abhängt.

5.2.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, inwieweit das in Kapitel 5.2.1 vorgestellte Modell auf die chiralen Substanzen QL32-6, QL33-6 und QL34-6 dieser Arbeit anwendbar ist. Außerdem soll, als Ergänzung zu den Erkenntnissen aus Kapitel 5.1.3, der elektrokline Effekt (ECE) genauer untersucht werden. Hierfür wurden mit dem Aufbau, der in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, automatisierte hochaufgelöste simultane Messungen des Direktorneigungswinkels θ und der optischen Doppelbrechung Δn bei verschiedenen Feldstärken E und Temperaturen T durchgeführt.

In Abbildung 5.33 ist auf der linken Seite zu erkennen, wie für alle Materialien der optische Tiltwinkel θ am SmA*-SmC*-Phasenübergang ansteigt. Mit steigender elektrischer Feldstärke wird dieser Direktorneigungswinkel größer. Vor allem im Bereich der Phasenumwandlung und in der SmA*-Phase werden bereits deutlich erkennbare Tiltwinkel induziert, was auf den elektroklinen Effekt (ECE) zurückzuführen ist. Der ECE ist in allen drei Materialien stark ausgeprägt.

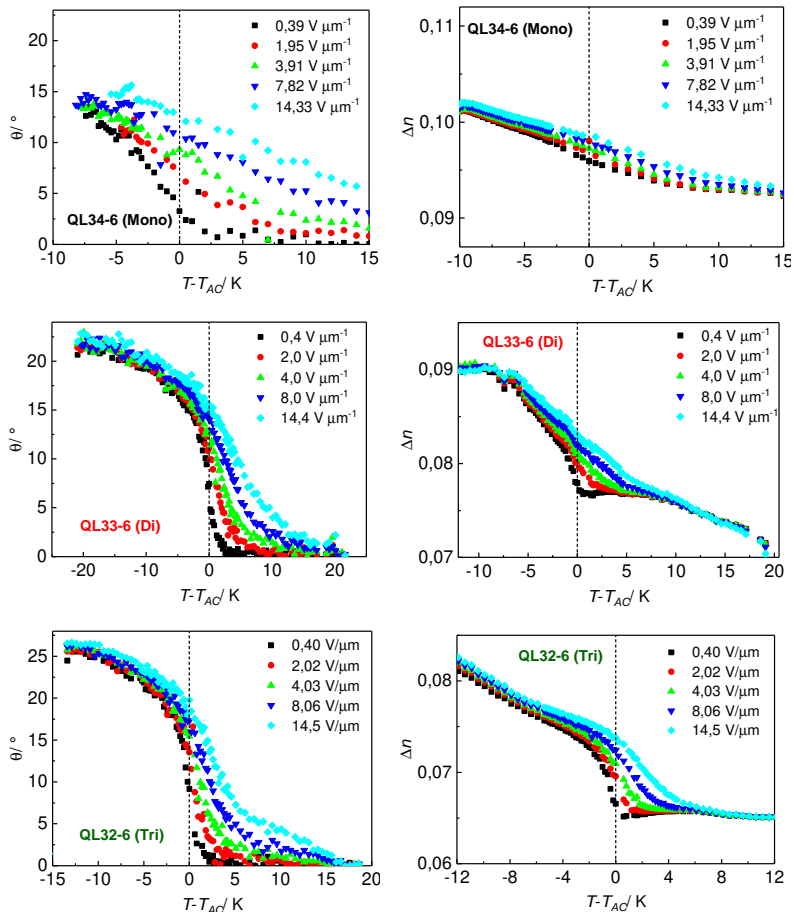


Abbildung 5.33: Optischer Tiltwinkel $\theta(T - T_{AC})$ (links) und optische Doppelbrechung $\Delta n(T - T_{AC})$ als Funktion der Temperatur für QL34-6 (oben), QL33-6 (Mitte) und QL32-6 (unten). Die hochaufgelösten Messungen wurden in $5 \mu\text{m}$ dicken nylonbeschichteten SSFLC-Zellen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken über einen weiten Bereich der SmA*- und SmC*-Phase aufgenommen.

So wird bei QL32-6 (Tri) und QL33-6 (Di) 10 K tief in der SmA*-Phase bei $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bereits ein Tiltwinkel von bis zu 5° induziert. Das QL34-6 (Mono) zeigt bei $T - T_{AC} = 10 \text{ K}$ bereits nahezu seinen maximalen Tiltwinkel.

Die optische Doppelbrechung (Abbildung 5.33, rechts) zeigt ein analoges Verhalten. Mit steigendem Tiltwinkel steigt auch die Doppelbrechung. Der ECE ist auch hier gut zu erkennen. Das gilt sowohl für den ansteigenden Tilt beim Abkühlen in die SmC*-Phase, als auch für die durch den ECE induzierten Tiltwinkel in der SmA*-Phase [38].

Der starke elektrokline Effekt in `de Vries'-Materialien lässt sich dadurch erklären, dass eine Neigung der Moleküle in der SmA*-Phase weniger Energie kostet, da sie von einer Schichtkontraktion entkoppelt ist [106].

Werden die drei Substanzen verglichen, fällt jedoch sofort auf, dass für das QL34-6 (Mono) der Anstieg der Doppelbrechung deutlich schwächer ist, als für QL32-6 und QL33-6. Um zu überprüfen, ob Doppelbrechung und Tiltwinkel, wie in `de Vries'-Materialien üblich, gekoppelt sind, ist in Abbildung 5.34 die Doppelbrechung gegen den Tiltwinkel aufgetragen. QL32-6 und QL33-6 zeigen hier eine klare Tendenz. Die Messdaten fallen auf einer gemeinsamen Kurve zusammen und Tiltwinkel und Doppelbrechung sind stark gekoppelt. Dies ist das Verhalten welches für `de Vries'-Materialien erwartet wird.

QL34-6 hingegen zeigt lediglich eine schwache Kopplung und kein universelles Verhalten. Das bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3. QL34-6 ist in dieser Serie das Material mit dem geringsten `de Vries'-Charakter und eher ein konventioneller FLC. QL32-6 und QL33-6 hingegen zeigen stark ausgeprägte `de Vries'-Eigenschaften.

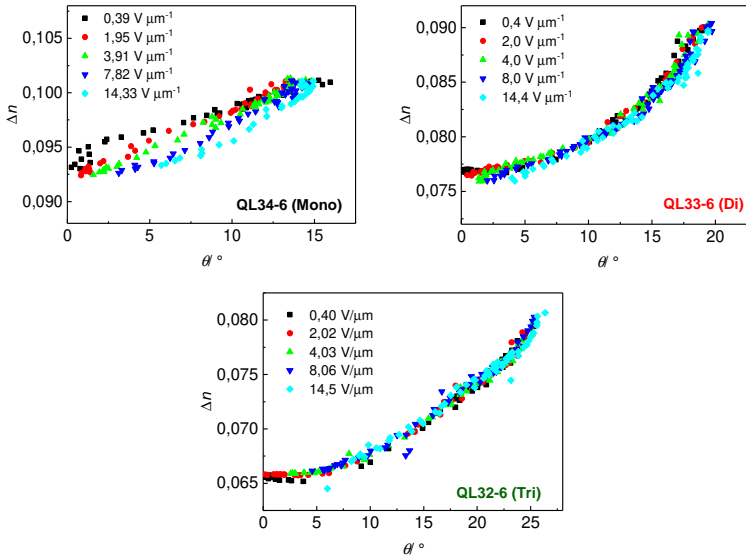


Abbildung 5.34: Kopplung von Doppelbrechung Δn und Direktorneigungswinkel θ für QL34-6, QL33-6 und QL32-6. Die ν -de Vries-Materialien QL33-6 und QL32-6 zeigen einen universellen Verlauf von $\Delta n(\theta)$, d.h. Δn wird unabhängig von der Temperatur T und Feldstärke E nur durch θ bestimmt.

Um den ECE genauer zu untersuchen und das LANGEVIN-Modell zu testen, werden im Folgenden nur die Messungen in der SmA*-Phase herangezogen. Einen Überblick über die Abhängigkeit des elektroklinen Tiltwinkels θ und der optischen Doppelbrechung Δn von der Feldstärke für einige Temperaturen in der SmA*-Phase ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Hier ist nochmal deutlicher zu erkennen, wie stark ausgeprägt der ECE in allen drei Materialien ist. Der Tiltwinkel und die Doppelbrechung steigen für hohe Temperaturen nahezu linear mit dem elektrischen Feld. Nähert man sich bei niedrigeren Temperaturen der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung zeigt sich eine Abweichung von der Linearität. Sowohl Δn als auch θ steigen zunächst stark an. Für höhere Feldstärken flachen die Kurven dann wieder ab. Ein sigmoidaler Verlauf mit einem Wendepunkt, wie er für W530 im Beispiel in Abbildung 5.31 zu erkennen ist [39], ist hier trotz der hohen Auflösung in E nicht zu erkennen.

Die $\theta(E)$ und $\Delta n/\Delta n_{\max}(E)$ Messdaten wurden anschließend simultan mit dem LANGEVIN-Modell angepasst. Die numerische Anpassung und die Kalkulation der Doppelintegrale aus Gleichung (5.11) und (5.12) wurde mit Wolfram Mathematica durchgeführt. Ein Beispielcode findet sich im Anhang. Die Anpassungskurven in Abbildung 5.35 wurden mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten Parametern erhalten. Sie zeigen, dass das Modell die Messdaten qualitativ gut beschreibt.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Mess- und Anpassungsparameter $\theta_{K,\min}/^\circ$, $\theta_{K,\max}/^\circ$, Δn_{\max} und Δn_0 . Die Anpassungsparameter p und α sind jeweils für T_{AC} und die höchste gemessene Temperatur T_{\max} angegeben.

Parameter	QL32-6	QL33-6	QL34-6
$\theta_{K,\min}/^\circ$	16,35	15,69	10,93
$\theta_{K,\max}/^\circ$	21,04	17,73	12,07
Δn_{\max}	0,074	0,084	0,098
Δn_0	0,065	0,075	0,093
$p(T - T_{AC} = 0)/D$	1511	1327	1389
$p(T_{\max})/D$	76	77	272
$\alpha(T - T_{AC})/\mu\text{m V}^{-1}$	0	0	0,025
$\alpha(T_{\max})/\mu\text{m V}^{-1}$	0,027	0,011	0,000

Der flache und lineare Verlauf von $\theta(E)$ und $\Delta n/\Delta n_{\max}(E)$ für hohe Temperaturen wird gut wiedergegeben. Auch der nichtlineare steile Anstieg für Temperaturen in der Nähe der Phasenumwandlung wird sowohl für die Doppelbrechung als auch die Tiltwinkel gut beschrieben.

Quantitativ lassen sich aber deutliche Unterschiede erkennen. Während die Tiltwinkelkurven $\theta(E)$ für alle drei Materialien noch eine gute Übereinstimmung zeigen, machen sich bei der Doppelbrechung $\Delta n(E)$ bereits starke Unterschiede bemerkbar. Das Modell eignet sich nicht, um die Doppelbrechung simultan mit den elektroklinen Tiltwinkeln für QL34-6 (Mono) anzupassen.

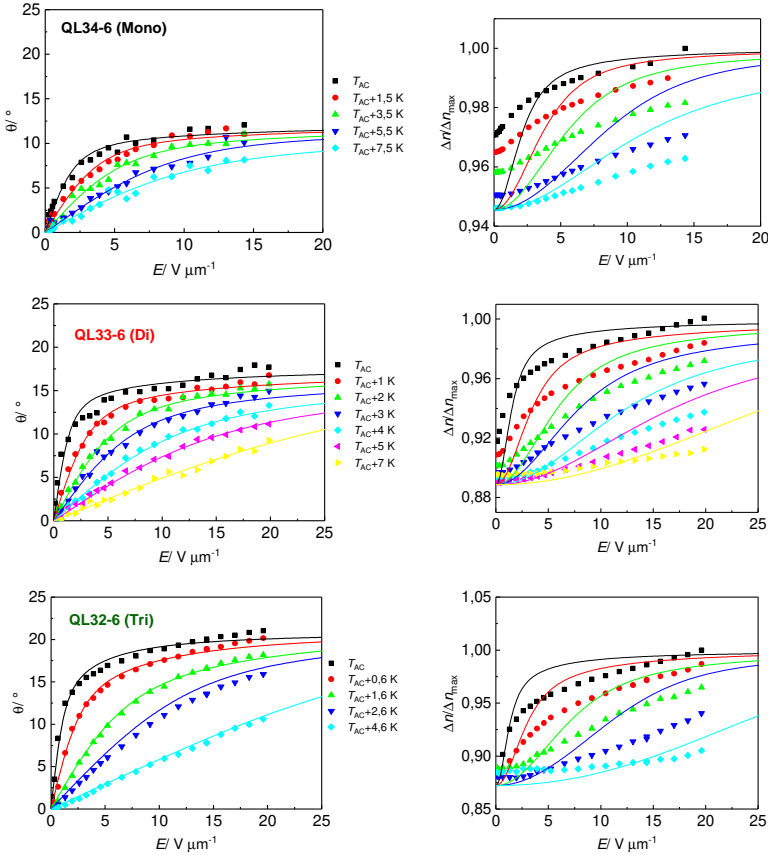


Abbildung 5.35: Links: Elektrokliner Tiltwinkel $\theta(E)$ in der SmA*-Phase für verschiedene Temperaturen und rechts: relative Doppelbrechung $\Delta n/\Delta n_{\text{max}}$ als Funktion des elektrischen Feldes von QL34-6 (oben) QL33-6 (Mitte) und QL32-6 (unten). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach dem LANGEVIN-Modell.

QL34-6 als eher konventioneller FLC zeigt bereits bei niedrigen Feldstärken eine starke Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung. Der Anstieg der durch das elektrische Feld und die steigenden Tiltwinkel induziert wird, ist im Vergleich dazu gering. Dieses Verhalten ist konsistent mit den Beobachtungen der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung aus Abbildung 5.33, die für QL34-6 bereits keine

stark ausgeprägte Feldabhängigkeit zeigte. Damit lässt sich auch erklären, warum in Abbildung 5.34 keine Kopplung und kein universelles Verhalten von Doppelbrechung und Tilt zu beobachten war.

Diese fehlende Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellem Verhalten ist nicht verwunderlich. Wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt, hat QL34-6 eher einen konventionellen Charakter. Die Annahmen des LANGEVIN-Modells eignen sich demnach nicht, um das Verhalten von konventionellen FLCs zu beschreiben.

Aber auch für die beiden 'de Vries'-Materialien QL33-6 und QL32-6 zeigen sich beim näheren Betrachten deutliche Abweichungen zwischen den Anpassungen der $\Delta n/\Delta n_{\max}(E)$ Kurven und den Messdaten. Für QL32-6 (Tri) ist die Übereinstimmung sogar noch schlechter als für QL33-6 (Di). Für kleine Feldstärken passen Modell und Messwerte noch verhältnismäßig gut zusammen. Bei mittleren bzw. höheren Feldstärken sagt das LANGEVIN-Modell jedoch höhere Werte der Doppelbrechung und einen stärkeren und steileren Anstieg voraus. Die Doppelbrechung wird also in weiten Bereichen überschätzt.

Die aus den Messwerten selbst bestimmten Modellparameter $\theta_{K,\min}$ und $\theta_{K,\max}$ aus Tabelle 5.4 folgen einem klaren und logischen Trend. Beide Werte steigen von QL34-6 über QL33-6 hin zu QL32-6 stark an. Dies korreliert mit dem Trend, der für die Tiltwinkel gefunden wurde (vgl. Kapitel 5.1). Je höher die Tiltwinkel, desto größer müssen die Konusöffnungswinkel sein, um eine Übereinstimmung mit dem Modell zu ermöglichen. Die Differenz zwischen $\theta_{K,\min}$ und $\theta_{K,\max}$ und damit der Bereich in dem sich der Konusöffnungswinkel bewegen darf, wächst ebenso mit der Größe der gemessenen Tiltwinkel und ist damit für QL34-6 am kleinsten und für QL32-6 am größten. Die Parameter Δn_{\max} und Δn_0 wurden ebenso direkt aus den Messwerten bestimmt und folgen den Trends, die in Kapitel 5.1 diskutiert wurden. Wie dort bereits beschrieben, skaliert die Doppelbrechung mit der Orientierungsordnung und so zeigt QL32-6 die kleinsten Werte, jedoch den größten Anstieg der

Doppelbrechung und damit die größte Differenz zwischen Δn_{\max} und Δn_0 , dicht gefolgt von QL33-6. Als eher konventionelles Material zeigt QL34-6 die größten Werte von Δn_{\max} und Δn_0 aber den geringsten Anstieg und die geringste Differenz zwischen den beiden Parametern.

Die Anpassungsparameter p in Abbildung 5.36 liegen im Bereich, der auch für W530 [39] gefunden wurde und unterscheiden sich nur wenig innerhalb der drei untersuchten Materialien. Der weniger stark ausgeprägte sigmoidale Verlauf der $\theta(E)$ und $\Delta n/\Delta n_{\max}(E)$ Messdaten spiegelt sich auch im Parameter α wider. Er ist kaum temperaturabhängig und sehr klein für alle drei Materialien. Die untersuchten Substanzen unterscheiden sich hier stark von den in der Literatur vorgestellten Substanzen. Diese zeigen vor allem für Temperaturen nahe der Phasenumwandlung ein großes α und einen stark ausgeprägten sigmoidalen Verlauf und haben eine Erweiterung des Modells um den Parameter α erst nötig gemacht.

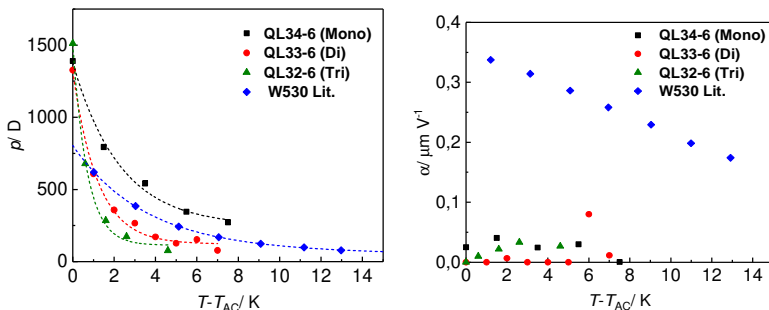


Abbildung 5.36: Anpassungsparameter p (links) und α (rechts) des LANGEVIN-Modells zur Beschreibung des elektro-optischen Verhaltens von QL32-6, QL33-6 und QL34-6 sowie der Vergleich mit den Literaturwerten für W530 [39].

Die Gründe dafür, dass sich das Modell nicht zur quantitativen Beschreibung des elektro-optischen Verhaltens der hier untersuchten Materialien eignet, können zum

einen in den Annahmen des Modells selbst liegen. Die Annahmen der sehr speziellen Anordnung der Moleküle auf einem Konus („hollow-cone“-Verteilung) mit temperaturabhängigem Konusöffnungswinkel, führt zu einer Orientierungsverteilungsfunktion, die experimentell noch nie eindeutig nachgewiesen wurde. Neueste Simulationen haben gezeigt, dass diese spezielle Verteilung von Mesogenen, vor allem bei niedrigen Orientierungsordnungsparametern, wie sie in `de Vries´-Materialien üblich sind, im Röntgenweitwinkelprofil erkennbar sein müsste [105]. Gemäß Gleichung (1.6) geht nur der Wert von S_2 , nicht aber die genaue Verteilung in die Schichtdicke ein. Alle Verteilungen, die den gleichen $S_2(T)$ Verlauf liefern, können daher die fehlende Schichtkontraktion am SmA*-SmC* Phasenübergang durch einen Anstieg der Orientierungsordnung erklären. Die Annahmen des Modells scheinen daher etwas zu restriktiv.

Zum anderen lässt das Modell einen wichtigen Parameter zur Beschreibung der fehlenden Schichtkontraktion ganz außer Acht. Wie in Kapitel 5.1.3 und z.B. in [47] gezeigt, ist die effektive Moleküllänge ein wichtiger Parameter, der zur fehlenden Schichtschumpfung beitragen kann. Ändert sich die Interdigitation der partiellen Doppelschichten am Phasenübergang, trägt das ebenso zur Kompensation der Schichtschumpfung bei wie der Anstieg des Ordnungsparameters S_2 . L_{eff} und die Interdigitation werden in dem Modell nicht berücksichtigt. Das ist vermutlich der Grund dafür, warum das Modell den Anstieg der Orientierungsordnung (Δn) überschätzt. Es erklärt auch, warum die Übereinstimmung für QL33-6 (Di) größer ist als für QL32-6 (Tri), da sich, wie in Abbildung 5.26 im vorherigen Kapitel gezeigt, beim QL32-6 die effektive Moleküllänge L_{eff} deutlich stärker ändert als bei QL33-6.

Warum das Modell dann in einigen Fällen trotzdem gute Ergebnisse liefert, kann durch zwei Punkte erklärt werden: i) wie gerade erwähnt, scheint das Modell im Fall von konstanter effektiver Moleküllänge deutlich besser zu funktionieren. Es

liegt also die Vermutung nahe, dass bei den Materialien aus der Literatur [39] nur der Anstieg der Orientierungsordnung eine Rolle spielt und L_{eff} relativ konstant ist.

ii) Rudquist et al. [46] haben gezeigt, dass der mesogene Kern für Mesogene, bei denen der Kern im Vergleich zu den Seitenketten einen Winkel einschließt (Zickzack-Form des Mesogens) bei der Rotation, um die Moleküllängsachse ebenfalls einen Konus beschreibt (Abbildung 5.37). Da die optischen Eigenschaften maßgeblich durch den stark polarisierbaren Kern beeinflusst werden und dieser tatsächlich einen Konus beschreibt, ist die Übereinstimmung mit dem Modell in einigen Fällen zu erklären.

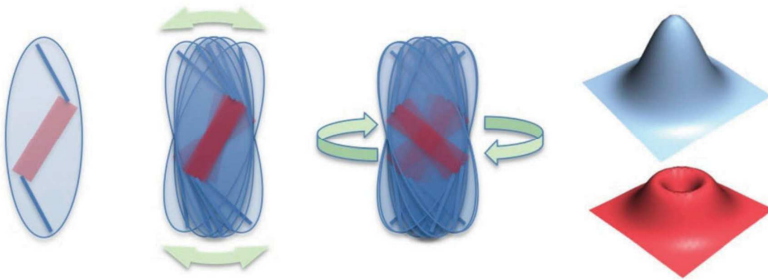


Abbildung 5.37: Darstellung eines zickzackförmigen Moleküls (links). Durch die Orientierungsfluktuationen (Mitte) und die Rotation (rechts) entstehen für den Kern (rot) und das gesamte Mesogen (blau) unterschiedliche Orientierungsverteilungsfunktionen. Der Kern beschreibt dabei einen Konus mit einer „hollow-cone“-Verteilung [46].

Zusammenfassend konnte eindeutig gezeigt werden, dass zur vollständigen Beschreibung des `de Vries'-Verhaltens alle Parameter in Gleichung (1.6) berücksichtigt werden müssen. Das vorgestellte LANGEVIN-Modell eignet sich in vielen Fällen, auf Grund der restriktiven Annahmen, lediglich zur qualitativen Beschreibung des elektro-optischen Verhaltens von `de Vries'-Materialien. Die quantitativ gute Beschreibung für die in der Literatur vorgestellten Fälle ist kein hinreichender Beweis

dafür, dass die Moleküle tatsächlich der besonderen „hollow-cone“-Verteilung dieses Modells folgen. Jede andere Verteilung mit niedrigen Orientierungsordnungsparametern in der SmA*-Phase kann herangezogen werden kann, um die fehlende Schichtkontraktion zu erklären.

5.3 Einfluss der Carbosilan-Nanosegregation auf dynamische Eigenschaften

5.3.1 Spezielle Grundlagen: Dielektrische Relaxationsprozesse in Flüssigkristallen

Nachdem in Kapitel 3.5 die Technik der dielektrischen Spektroskopie eingeführt wurde, soll es in diesem Kapitel um die Polarisationsmechanismen gehen, die in FLCs auftreten können. Hierbei kann man zwischen kollektiven und Einzelmolekül-Moden unterscheiden, je nachdem ob einzelne Molekülrotationen oder kollektive Bewegungen von vielen Molekülen betrachtet werden. Zusätzlich gibt es Moden, die durch den Messaufbau oder das Elektrodenmaterial hervorgerufen werden.

Zu den schnellsten hier betrachteten Moden gehören die Einzelmolekülmoden. Auf Grund der Anisotropie der Molekülgestalt treten die Rotationen um die lange und kurze Achse bei verschiedenen Frequenzen auf. Dabei fällt, wie in Abbildung 5.38 zu sehen, die Reorientierung der langen Achse erst bei höheren Frequenzen aus als die Reorientierung der kurzen Achse, die schon bei etwas niedrigeren Frequenzen dem Anregungsfeld nicht mehr folgen kann. Bei deutlich niedrigeren Frequenzen folgen dann die kollektiven Moden. Die hier beschriebenen polaren Fluktuationen treten in LCs mit speziellen Symmetrien auf. Daher findet man sie z.B. in ferroelektrischen (FLC) und antiferroelektrischen (AFLC) Flüssigkristallen. Hier soll es nun ausschließlich um die kollektiven Moden in FLCs gehen. Es treten zwei polare, kollektive Moden auf, die im Folgenden erläutert werden sollen.

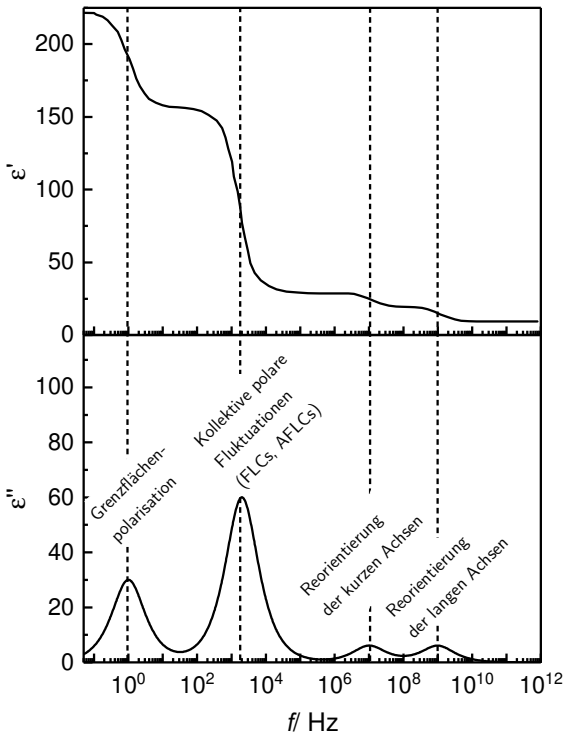


Abbildung 5.38: Frequenzabhängigkeit der komplexen Permittivität. Die dargestellten Polarisationsmechanismen führen dazu, dass die Permittivität komplex wird und Banden in ϵ'' erkennbar sind. Diese Banden sind im Spektrum von ϵ' als Stufen erkennbar. Nach [108].

Wie in Kapitel 1.2 erläutert, treten auf Grund der durch die Chiralität reduzierten Symmetrie, Chiralitätseffekte auf. In der SmC*-Phase kommt es zu einer spontanen elektrischen Polarisation und damit zu ferroelektrischem Schalten durch elektrische Felder und in der SmA*-Phase, als Vorumwandlungseffekt, zum elektroklinen Effekt mit induziertem Tiltwinkel und induzierter Polarisation [107]. Diese Effekte haben jeweils dazu analoge Relaxationen, die in der dielektrischen Spektroskopie sichtbar sind:

- Die Goldstone-Mode, auch Phason-Mode genannt, wird durch Fluktuationen der Richtung des Direktorneigungswinkels und damit der Richtung von \mathbf{P}_s hervorgerufen. Sie tritt in der SmC*-Phase auf und ist in den meisten FLCs die dominierende Mode.
- Die 'Soft Mode', auch Amplituden-Mode genannt, entspricht Fluktuationen in der Größe des Direktorneigungswinkels (nicht seiner Richtung) und führt daher zu Fluktuationen in der Größe von \mathbf{P}_s . Sie ist vor allem in der SmA*-Phase sichtbar und wird zur SmA*-SmC*-Phasenumwandlung hin stärker [78, 108, 109]. In der SmC*-Phase ist sie auch aktiv, jedoch häufig von der Goldstone-Mode überdeckt. Die Stärke der 'Soft Mode' folgt einem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{SM} \propto \frac{1}{|T - T_{AC}|} \quad (5.16)$$

Die Tiltwinkelfluktuationen am SmA*-SmC*-Phasenübergang sind für Umwandlungen 2. Ordnung besonders stark.

- Bei noch niedrigeren Frequenzen setzt die Grenzflächenpolarisation ein, die von Ionen an den Grenzflächen hervorgerufen wird.

Eine Übersicht über die wichtigsten Prozesse in polaren LCs (FLC und AFLC) ist zusammenfassend in Abbildung 5.38 gezeigt.

Jeder dieser Prozesse führt, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, zu einem Anstieg von ε' und einer Bande in ε'' . Je nachdem welches Elektrodenmaterial verwendet wird und welche Leerkapazität die LC-Zelle hat, kommt es abhängig von der Zelldicke zu einer weiteren Bande. Diese sogenannte Zellrelaxation (auch ugs. ITO-Peak genannt) kommt daher, dass die verwendeten ITO-Elektroden einen Restwiderstand aufweisen, der zusammen mit der Kapazität C der Zelle ein RC -Glied bildet, dessen Resonanz bei $\omega_0^2 = 1/RC$ eine weitere Mode und einen weiteren Beitrag zu ε' und

ε'' vortäuscht [78, 110]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Zelldicken erscheint die Zellrelaxation bei einer Frequenz, die größer als die betrachteten Moden ist. Sie kann als eigene Mode mit der Gleichung (3.27) bzw. (3.28) angepasst und von den anderen Moden separiert werden. Auf Grund des Messaufbaus und des zur Verfügung stehenden Frequenzbereichs sind die Einzelmolekülmoden nicht zu beobachten.

Mithilfe der Frequenz f_n und der Suszeptibilität χ_n der entsprechenden Mode lässt sich eine Rotationsviskosität γ_n bestimmen. Hierfür wird der lineare Zusammenhang zwischen spontaner Polarisation und Direktorneigungswinkel ausgenutzt. Für die Rotationsviskosität ergibt sich dann [108, 111],

$$\gamma_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty^2 C^2}{2\pi} \left(\frac{1}{\chi_n f_n} \right) = \frac{m_{P\theta}^2}{\varepsilon_0 2\pi} \left(\frac{1}{\chi_n f_n} \right), \quad (5.17)$$

wobei ε_0 die Vakuum Permittivität und C die Kopplungskonstante zwischen Tiltwinkel und Polarisation ist. Die Steigung $m_{P\theta}$ in einer Auftragung von spontaner Polarisation P_s gegen den Tiltwinkel θ liefert die Kopplungskonstante mit $m_{P\theta} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty C$. Die Rotationsviskosität ist ein gutes Maß, um die dynamischen Eigenschaften von FLCs zu vergleichen, die unterschiedliche Spontanpolarisation P_s und Tiltwinkel $\theta(T)$ besitzen.

5.3.2 Ergebnisse

Nachdem die vorherigen Kapitel sich dem Einfluss der nanosegregierenden Einheiten auf die Phasenumwandlung (Kapitel 5.2) und die Struktur (Kapitel 5.1) widmeten, ist noch zu klären, welcher Einfluss auf das dynamische Verhalten zu erkennen ist. Hierfür wurden dielektrische Spektren der chiralen Substanzen QL32-6, QL33-6 und QL34-6 über den gesamten Temperaturbereich der Mesophasen aufgenommen. Hierbei ist ϵ'' als Funktion der Temperatur T und der Frequenz f in Abbildung 5.39 gezeigt. Zusätzlich sind in Abbildung 5.40 für zwei Temperaturen ($T = T_{AC}$ und $T = T_{AC} - 5$ K) die einzelnen Spektren aufgetragen. Die schwache und nahezu temperaturunabhängige Mode bei $f = 2 \cdot 10^6$ Hz ist die sogenannte Zellrelaxation, die vom elektrischen Widerstand der verwendeten ITO-Elektroden und der Kapazität der Messzelle abhängt. Sie ist für die weiteren Betrachtungen irrelevant. Die zwei dominierenden Moden in allen Spektren sind eine intensive 'Soft Mode' im Bereich der SmA-SmC*-Phasenumwandlung (Abbildung 5.40 (a)) und eine breitere, weniger intensive Goldstone-Mode bei tieferen Temperaturen in der SmC*-Phase (Abbildung 5.40 (b)). Die beiden Moden gehen fließend ineinander über und lassen sich nur durch ihre charakteristischen Werte von χ_n und f_n unterscheiden (vgl. Abbildung 5.41). Es lässt sich also um T_{AC} ein Temperaturbereich ausmachen, in dem die intensivere 'Soft Mode' dominiert, der dann bei tieferen Temperaturen fließend in einen Bereich übergeht, der von der Goldstone Mode dominiert wird. Typisch für Materialien des 'de Vries'-Typs ist, dass die 'Soft Mode'-Absorption stärker ausgeprägt ist als die Absorption der Goldstone Mode [106]. Bei konventionellen FLC Materialien ist die 'Soft Mode' hingegen häufig so stark von der Goldstone-Mode überlagert, dass sie nur mit zusätzlichen Techniken (Unterdrücken der Goldstone-Mode durch elektrische Gleichfelder) aufgelöst werden kann.

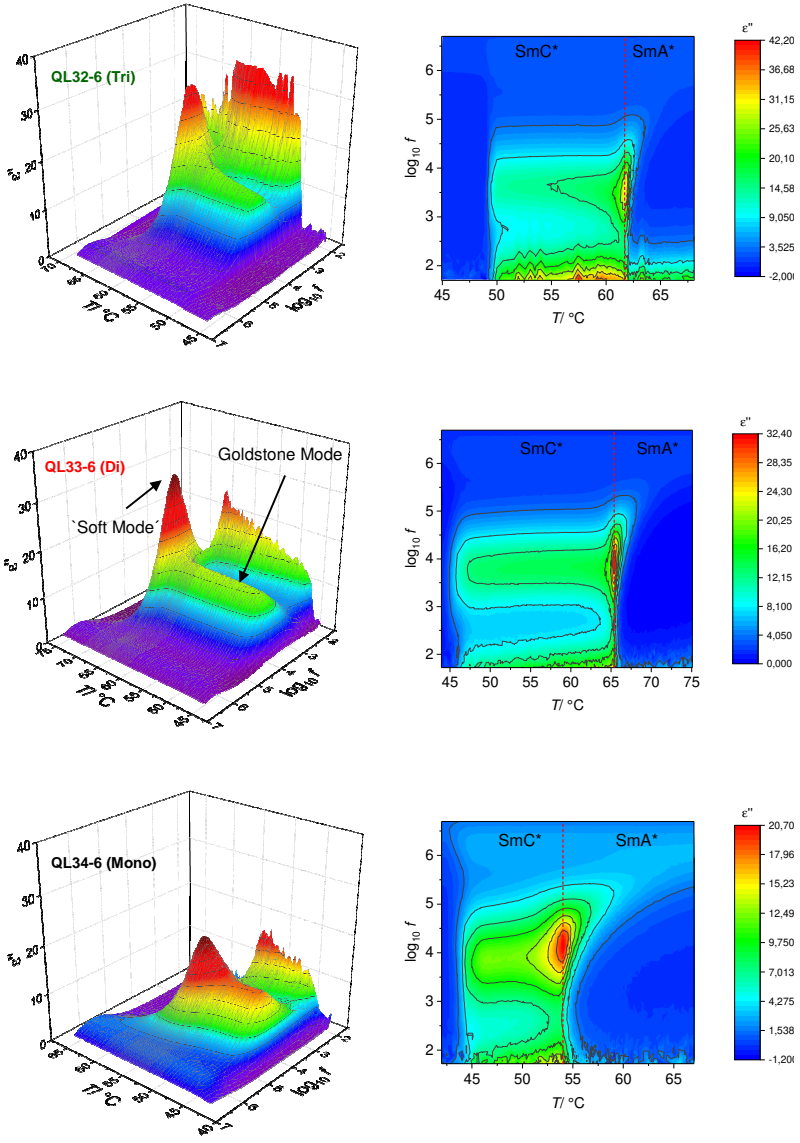


Abbildung 5.39: Dielektrische Absorptionsspektren (ϵ'') als Funktion der Temperatur T und der Frequenz f . Linke Spalte: 3D Darstellung; Rechte Spalte: Aufsicht auf die Spektren mit Farbskala für ϵ'' .

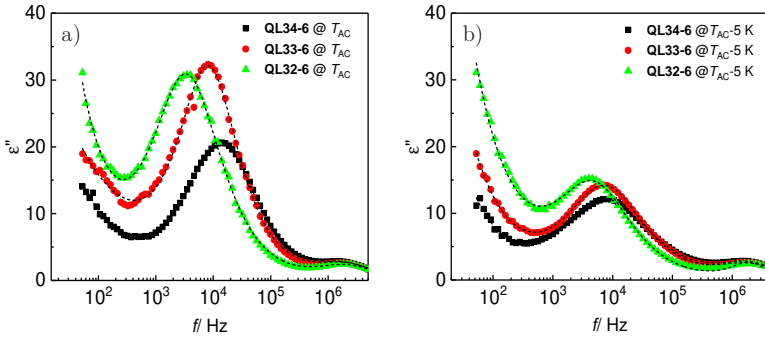


Abbildung 5.40: Dielektrische Absorptionsspektren $\epsilon''(f)$ für QL34-6, QL33-6 und QL32-6. Am Phasenübergang (a) dominiert die 'Soft Mode' und 5 K in der SmC^* -Phase (b) dominiert die Goldstone Mode. Die gestrichelten Linien sind Funktionsanpassungen mit der Cole-Cole-Gleichung anhand derer die Suszeptibilität χ sowie die Frequenz f der jeweiligen Mode bestimmt werden kann.

Der Grund für diese, starken 'Soft Mode' Fluktuationen liegt darin, dass die zugehörigen Tiltwinkelfluktuationen in 'de Vries'-Materialien weniger Energie kosten, als in konventionellen FLCs, da sie von der Änderung der Schichtdicke entkoppelt sind [106].

Die Spektren werden nun, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, mithilfe der COLE-COLE-Gleichung (3.28) analysiert. Die dielektrische Suszeptibilität χ sowie die Frequenz f bzw. die Relaxationszeit τ sind in Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42 aufgetragen. Die Suszeptibilität in der SmC^* -Phase, die im Wesentlichen durch die Goldstone Mode bestimmt wird, zeigt hierbei die geringsten Unterschiede innerhalb der Serie. Sie ist für alle drei Materialien über einen weiten Temperaturbereich konstant. Bei höheren Temperaturen, bei Annäherung an den SmA^* - SmC^* -Phasenübergang, steigt die Suszeptibilität stark an, da hier die 'Soft Mode' zum Tragen kommt. Es kommt zu einer maximalen Absorption an der Phasenumwandlungstemperatur T_{AC} . Die Tiltwinkelfluktuationen nehmen jenseits der Phasenumwandlungstemperatur stark ab und die Suszeptibilität fällt dementsprechend für

alle drei Materialien stark ab. QL34-6 (Trisilan) und QL33-6 (Disilan) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Beide zeigen etwa dieselbe Goldstone-Moden und `Soft Moden´ Stärke. Lediglich bei höheren Temperaturen ($T > T_{AC}$) fällt die Suszeptibilität für das QL32-6 (Trisilan) stärker ab als für QL33-6 (Disilan).

QL34-6 (Monosilan) hingegen zeigt an der Phasenumwandlung im `Soft Moden´ dominierten Temperaturbereich eine nur etwa halb so starke Absorption. Die Goldstone-Moden Absorption ist hingegen genauso ausgeprägt wie bei QL33-6 (Disilan) und QL32-6 (Trisilan). Die Stärke der Goldstone Moden Absorption scheint also von dem Grad der Nanosegregation nahezu unbeeinflusst. Um eine Aussage über die Dynamik treffen zu können, sind zudem die Relaxationsfrequenzen f (Abbildung 5.42) bzw. die Relaxationszeiten τ (Abbildung 5.43) der Materialien zu berücksichtigen. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild. Bei tieferen Temperaturen in der SmC* sind die Relaxationsfrequenzen und -zeiten der Goldstone Moden sehr ähnlich.

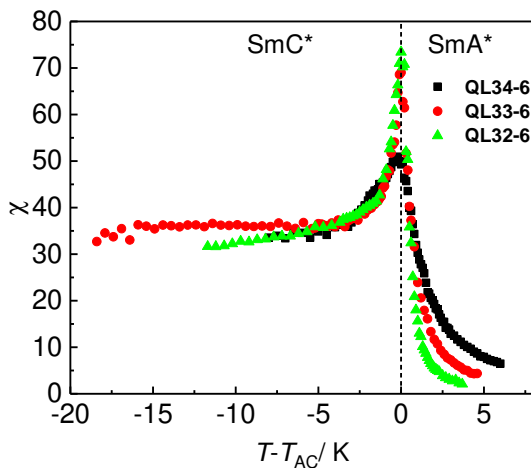


Abbildung 5.41: Dielektrische Suszeptibilität χ der kollektiven Moden (Goldstone und `Soft Mode´) in Abhängigkeit der relativen Temperatur für QL34-6, QL33-6 und QL32-6.

Nähert man sich dem Phasenübergang, fallen die Relaxationsfrequenzen stark ab; die Relaxationszeiten steigen an. Dies ist in der Theorie der Phasenumwandlungen als „critical slowing down“ bekannt, da die Amplitude der Ordnungsparameterfluktuationen (hier θ) am Umwandlungspunkt sehr groß wird. Da auch die Korrelationslänge der Ordnungsparameterfluktuationen sehr groß wird, wird die Dynamik der Fluktuationen am kritischen Punkt deutlich verlangsamt [107, 112]. Hier ist auch ein deutlicher Unterschied der Materialien zu erkennen. QL32-6 (Trisilan) zeigt die niedrigste Frequenz (Abbildung 5.40a und Abbildung 5.42) und damit die längsten Relaxationszeiten (Abbildung 5.43) der hier dominierenden ‘Soft Mode’. Im Vergleich zu QL33-6 (Disilan) etwa zeigt sich, dass die Relaxationszeit am Phasenumwandlungspunkt um den Faktor zwei länger ist. QL34-6 (Monosilan) zeigt die schnellste Relaxation der Tiltwinkelfluktuationen.

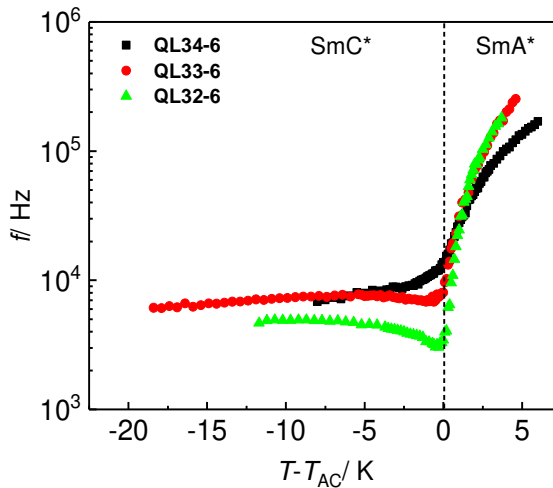


Abbildung 5.42: Relaxationsfrequenz f der kollektiven Moden in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für QL34-6, QL33-6 und QL32-6.

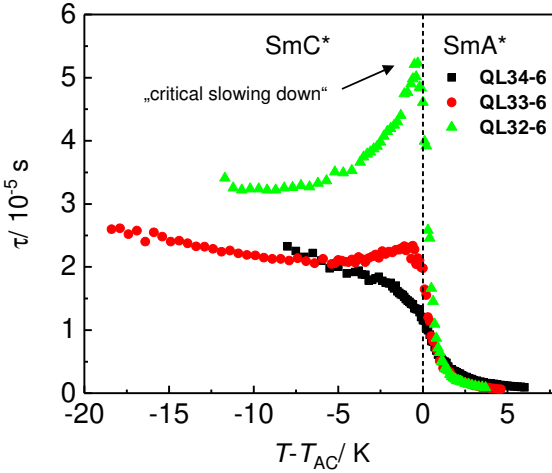


Abbildung 5.43: Relaxationszeiten τ bei den kollektiven Moden für QL34-6, QL33-6 und QL32-6 in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T-T_{AC}$.

Damit zeigen die Materialien, mit der stärksten `Soft Moden'-Absorption (QL32-6 und QL33-6) gleichzeitig die langsamste Relaxation, was wieder durch das „critical slowing down“ erklärt werden kann. Im Temperaturbereich, der von der Goldstone-Mode dominiert wird, sind die Unterschiede in der Suszeptibilität und der Frequenz eher gering.

Da die Materialien alle unterschiedliche Direktorneigungswinkel und spontane Polarisation aufweisen, eignet sich die Rotationsviskosität am besten, um die Materialien zu vergleichen (vgl. Kapitel 5.3.1) und den Einfluss der Nanosegregation zu untersuchen. Mithilfe der Kopplungskonstanten C zwischen Tilt und spontaner Polarisation bzw. der Steigung m_{P0} der Auftragung von spontaner Polarisation gegen den Tiltwinkel lässt sich die Rotationsviskosität γ_n der Moden bestimmen. Die Steigung ist Tabelle 5.5 zu entnehmen, die Auftragungen sind im Anhang A3 aufgeführt.

Da sich, wie bereits beschrieben, die Temperaturbereiche, in denen die Goldstone oder ‘Soft Mode’ dominiert, überschneiden, wird die individuelle Rotationsviskosität γ_n durch eine effektive Rotationsviskosität γ_{eff} ersetzt. Sie ist in Abbildung 5.44 gegen die relative Temperatur aufgetragen.

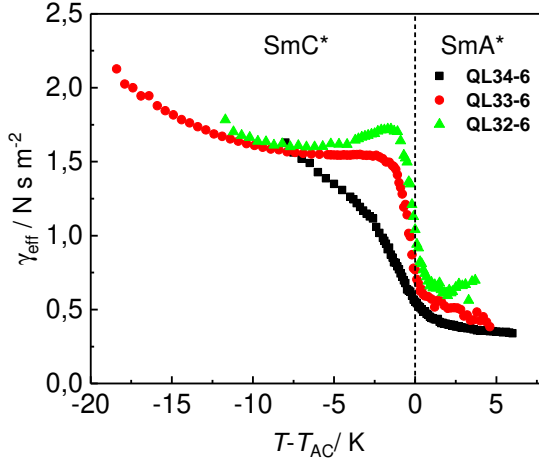


Abbildung 5.44: Rotationsviskosität γ_{eff} für QL34-6, QL33-6 und QL32-6 in Abhängigkeit der relativen Temperatur.

Tabelle 5.5: Steigung $m_{P\theta}$ der Auftragung von Direktorneigungswinkel θ gegen P_s .

Material	QL32-6	QL33-6	QL34-6
$m_{P\theta} / \text{nC cm}^{-2} \text{rad}^{-1}$	381,0	486,9	456,4

Am auffälligsten ist, dass alle drei Materialien im Goldstone-Moden dominierten Temperaturbereich in der SmC*-Phase in etwa dieselbe effektive Rotationsviskosität γ_{eff} haben. Das heißt, dass die nanosegregierenden Schichten auf die Richtungsfuktuationen des P_s -Vektors keinen Einfluss haben. Die Dynamik des ferroelektrischen Schaltens wird also nicht erkennbar durch die Dicke der verschiedenen nanosegregierenden Schichten beeinflusst.

Im Bereich der 'Soft Mode' sind die Unterschiede zwischen den Materialien deutlicher ausgeprägt. Hier zeigt sich, dass im maximalen Fall, bei $T = T_{AC-1,8}$ K, QL32-6 lediglich eine um den Faktor 2,5 größere Rotationsviskosität als QL34-6 zeigt. Die Tiltwinkelfluktuationen sind also stärker von der Nanosegregation beeinflusst, als die Fluktuation der Richtung von \mathbf{P}_s , auch wenn der Einfluss insgesamt eher gering ist. Die Ähnlichkeit der Materialien lässt sich auch auf die Natur der Phasenumwandlung zurückführen. Keines der Materialien zeigt eine Phasenumwandlung, die deutlich 1. Ordnung ist. Wie bei den Tiltwinkeln in Kapitel 5.1.3 bereits angedeutet, zeigen alle Materialien Umwandlungen eher 2. Ordnung. QL32-6 zeigt noch die stärksten Tendenzen zu einer Phasenumwandlung schwach erster Ordnung.

Damit konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der nanosegregierenden Subschicht auf die Dynamik klein ist, während sie von immenser Bedeutung für die Ausbildung des 'de Vries'-Verhaltens ist.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit dem Einfluss der nanosegregierenden Carbosilaneinheiten auf die Struktur, die Phasenumwandlung und die Dynamik neuer smektischer Flüssigkristalle des 'de Vries'-Typs. Mithilfe einer Serie von chiralen und einer Serie von achiralen Materialien, die sich jeweils nur durch die nanosegregierende Einheit unterscheiden, konnte der Einfluss der Kopfgruppe näher untersucht werden.

- Es wurde gezeigt, dass die Länge der nanosegregierenden Einheit und damit der Dicke der Carbosilan-Subschicht einen enormen Einfluss auf die 'de Vries'-Eigenschaften hat. Die Größe des Direktorneigungswinkels und die Phasenbreite der SmC-Phasen nimmt mit der Länge der Carbosilaneinheiten zu. Eine längere Silaneinheit führt zu einer verstärkten Nanosegregation und somit zu einer höheren Translationsordnung. Röntgenuntersuchungen und die Messung der optischen Doppelbrechung zeigen, dass die Orientierungsordnung in der SmA-Phase mit der Länge der Carbosilaneinheiten abnimmt. Am SmA-SmC-Phasenübergang nimmt die Orientierungsordnung hingegen stark zu, was eine deutliche Verminderung der Schichtkontraktion in der SmC/SmC*-Phase zur Folge hat. Das Carbotrisilan QL32-6 und das achirale Carbotrisilan gehören damit zu den besten 'de Vries'-Materialien, die in der Literatur bekannt sind. Die Art der chemischen Verknüpfung der Trisilankopfgruppe an das Mesogen spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Zusammen mit Molekülsimulationen wird daher im zeitlichen Mittel eine hemisphärische Konformation der Carbosilan-Segmente angenommen.

- Die Untersuchung des elektroklinen Effekts mit einer simultanen Bestimmung des Direktorneigungswinkels und der optischen Doppelbrechung an einem selbst entwickelten optischen Aufbau bestätigt die Tendenz zu einem deutlich stärker ausgeprägtem `de Vries´-Charakter bei längeren Carbosilan-Homologen. Die für `de Vries´-Materialien übliche Kopplung von Direktorneigungswinkel und optischer Doppelbrechung ist für das Trisilan QL32-6 stark ausgeprägt und geht für das Monosilan so gut wie verloren. Die Anwendung des literaturbekannten LANGEVIN-Modells zeigt, dass sich die chiralen Materialien dieser Arbeit nur qualitativ damit beschreiben lassen. Für eine quantitative Beschreibung sind die Annahmen jedoch zu restriktiv und zu vereinfachend, da z.B. Änderungen der effektiven Moleküllänge nicht berücksichtigt werden.
- Nachdem der Einfluss der Carbosilankopfgruppe auf das `de Vries´-Verhalten untersucht und verstanden wurde, sollte untersucht werden, wie sich dies auf die dynamischen Eigenschaften auswirkt. Vor allem im Hinblick auf elektro-optische Anwendungen ist diese letzte Fragestellung von großer Bedeutung. Um hier einen quantitativen Einblick zu erlangen, wurden temperaturlöste dielektrische Spektroskopie Messungen über den gesamten Mesophasenbereich der SmA*- und SmC*-Phasen durchgeführt. Die kollektiven Moden wurden ausgewertet und analysiert. Mit den Relaxationszeiten und Suszeptibilitäten konnte die Rotationsviskosität bestimmt werden. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Länge der Carbosilaneinheit auf die dynamischen Eigenschaften gering ist. Die Rotationsviskositäten der drei untersuchten Mesogene in der SmC*-Phase unterscheiden sich nur geringfügig. Lediglich in der Nähe der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung zeigen sich deutlichere Unterschiede in den Rotationsviskositäten der verschiedenen Ma-

terialien. Für eine mögliche Anwendung limitiert die nanosegregierende Carboxylaneinheit die Dynamik also nicht, wohingegen sie unabdingbar für die Ausbildung des 'de Vries'-Verhaltens ist.

Damit liefert diese Arbeit wichtige Erkenntnisse über die Struktur von smektischen Flüssigkristallen des 'de Vries'-Typs. Im Hinblick auf ein anwendungsorientiertes Design neuartiger Materialien lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse nutzen, um die Synthese neuer Materialien und deren Eigenschaften gezielt zu steuern. Speziell die Einflüsse auf die wichtigen charakteristischen Größen wie Tiltwinkel, Schichtkontraktion und Ordnungsparameter lassen sich verwenden, um technisch relevante Systeme zu entwickeln.

7 Summary

This work investigates the influence of nanosegregating carbosilane units on the structure, the phase transition and the dynamics of new smectic liquid crystals of the 'de Vries' type. With the help of a series of chiral and a series of achiral materials that are only distinguished by their nanosegregating units the influence of the headgroup could be investigated closely.

- It was shown that the length of the nanosegregating unit has an enormous influence on the 'de Vries'-like properties. The size of the director tilt angle and the width of the SmC phases increases with the length of the carbosilane unit. A longer silane unit leads to increased nanosegregation and higher translational order. X-ray investigations and the measurement of the optical birefringence show that the orientational order of the SmA phase decreases with longer carbosilane units. At the SmA-SmC phase transition the orientational order increases strongly leading to a significant reduction of the smectic layer contraction in the SmC/SmC* phase. The carbotrisilane QL32-6 and the achiral carbotrisilane are among the best 'de Vries' materials known in the literature. The type of chemical linkage of the trisilane unit plays a minor role. Together with molecular simulations, a hemispherical conformation of the carbosilane segments is assumed on a time average.
- The investigation of the electroclinic effect by simultaneous measurements of the director tilt angle and the optical birefringence with a self-developed optical setup confirms the tendency towards a more pronounced 'de Vries'-character of the longer carbosilane homologues. The coupling of director tilt

angle and optical birefringence, which is common for 'de Vries' materials, is strongly pronounced for QL32-6 and is almost lost for the monosilane. The application of the established LANGEVIN model shows that the electro-optical properties of this series can only be described qualitatively. However, the assumptions are too restrictive and simplified for a quantitative description because eg. the change in the effective molecular length is not considered.

- After the influence on the 'de Vries' behaviour has been investigated and understood, the influence on the dynamic properties was investigated. Especially with regard to electro-optical applications, this last question is of great importance. In order to gain quantitative insight, temperature resolved dielectric spectroscopy was applied over the whole mesophase region of the SmA* and SmC* phase. The collective modes were evaluated and analyzed. With the help of relaxation times and susceptibilities the rotational viscosity could be determined. It was shown that the influence of the length of the carbosilane unit on the dynamic properties is small. The rotational viscosities of the three investigated mesogens within the SmC* phase only slightly differ. Only in the vicinity of the SmA*-SmC* phase transition larger differences in the rotational viscosities between the materials show up. For a possible application, the nanosegregating carbosilane unit does not limit the dynamics, whereas it is indispensable for the formation of the 'de Vries' behaviour.

This work thus provides important insights into the structure of smectic liquid crystals of the 'de Vries' type. With regard to an application-oriented design of novel materials, the knowledge gained can be used to control the synthesis and properties of new materials in a targeted manner. In particular, the influences on

the most important characteristic quantities such as tilt angle, layer contraction and order parameters can be used to develop technically relevant systems.

8 Literatur

- [1] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Eds.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [2] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele *Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen*, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6340–6368.
- [3] J. W. Goodby, G. W. Gray in *Handbook of liquid crystals* (Eds.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**.
- [4] G. Hauck, G. Heppke in *Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann, Schaefer, Bd. 5* (Ed.: K. Kleinermanns), De Gruyter, Berlin, New York, **2006**.
- [5] W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, **1980**.
- [6] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim. URSS* **1942**, *1942*, 132–147.
- [7] V. S. R. Jampani, R. H. Volpe, K. Reguengo de Sousa, J. Ferreira Machado, C. M. Yakacki, J. P. F. Lagerwall *Liquid crystal elastomer shell actuators with negative order parameter*, *Science advances* **2019**, *5*, 2476.
- [8] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg, München, Wien, **2005**.
- [9] W. Demtröder, *Experimentalphysik. Elektrik und Optik*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**.

- [10] H.-J. Eichler in *Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann, Schaefer, Bd. 3* (Ed.: H. Niedrig), De Gruyter, Berlin [u.a.], **2004**.
- [11] K. Weber in *Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann, Schaefer, Bd. 3* (Ed.: H. Niedrig), De Gruyter, Berlin [u.a.], **2004**.
- [12] B. E. Sørensen *A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations*, *Eur.J.Mineral.* **2013**, *25*, 5–10.
- [13] S. Chandrasekhar, *Liquid crystals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2003**.
- [14] P.-G. de Gennes, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- [15] Q. Li (Ed.) *Liquid crystals beyond displays. Chemistry, physics, and applications*.
- [16] W. L. McMillan *Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals*, *Phys. Rev. A* **1971**, *4*, 1238–1246.
- [17] W. L. McMillan *X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate*, *Phys. Rev. A* **1972**, *6*, 936–947.
- [18] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann *Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research*, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 20–45.
- [19] R. B. Meyer, *On the smectic C-phase of liquid crystals*, 5th International Liquid Crystal Conference, Stockholm, Schweden, **1974**.
- [20] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller *Ferroelectric liquid crystals*, *J. Physique Lett.* **1975**, *36*, 69–71.

- [21] R. B. Meyer *Ferroelectric Liquid Crystals; A Review*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *40*, 33–48.
- [22] N. A. Clark, S. T. Lagerwall *Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals*, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- [23] N. A. Clark, M. A. Handschy, S. T. Lagerwall *Ferroelectric Liquid Crystal Electro-Optics Using the Surface Stabilized Structure*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *94*, 213–233.
- [24] S. Garoff, R. B. Meyer *Electroclinic Effect at the A–C Phase Change in a Chiral Smectic Liquid Crystal*, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 848–851.
- [25] C. Bahr, G. Heppke *Optical and dielectric investigations on the electroclinic effect exhibited by a ferroelectric liquid crystal with high spontaneous polarization*, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 825–831.
- [26] C. Bahr, G. Heppke *Electroclinic effect in smectic- B and - E phases of chiral molecules*, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 3179–3181.
- [27] S.-i. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda *Giant Electroclinic Effect in Chiral Smectic A Phase of Ferroelectric Liquid Crystals*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, L1787-L1789.
- [28] N. Kapernaum, D. M. Walba, E. Korblova, C. Zhu, C. Jones, Y. Shen, N. A. Clark, F. Giesselmann *On the origin of the "giant" electroclinic effect in a "de Vries"-type ferroelectric liquid crystal material for chirality sensing applications*, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 890–892.
- [29] N. A. Clark, T. P. Rieker *Smectic- C "chevron," a planar liquid-crystal defect*, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 1053–1056.

- [30] J. Pavel, M. Glogarová *A new type of layer structure defects in chiral smectics*, *Liq. Cryst.* **2006**, *9*, 87–93.
- [31] R. E. Geer, S. J. Singer, J. V. Selinger, B. R. Ratna, R. Shashidhar *Electric-field-induced layer buckling in chiral smectic-A liquid crystals*, *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 3059–3062.
- [32] A. Iida, Y. Takahashi, Y. Takanishi *X-ray characterisation of local molecular orientation in the electroclinic effect of surface-stabilised SmA liquid crystals*, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 1091–1096.
- [33] A. G. Rappaport, P. A. Williams, B. N. Thomas, N. A. Clark, M. Blanca Ros, D. M. Walba *X-ray observation of electroclinic layer constriction and rearrangement in a chiral smectic-A liquid crystal*, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 362.
- [34] R. Shao, P. C. Willis, N. A. Clark *The field induced stripe texture in surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells*, *Ferroelectrics* **2011**, *121*, 127–136.
- [35] D. Nonnenmacher, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux, F. Giesselmann *Oriental fluctuations near the smectic A to smectic C phase transition in two 'de Vries'-type liquid crystals*, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2990–2995.
- [36] J. V. Selinger, P. Collings, R. Shashidhar *Field-dependent tilt and birefringence of electroclinic liquid crystals: Theory and experiment*, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*.
- [37] C. Schubert, C. Müller, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, C. P. J. Schubert *Chiral 5-phenylpyrimidine liquid crystals with 'de Vries-like' properties*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8483–8489.

- [38] N. A. Clark, T. Bellini, R. Shao, D. A. Coleman, S. Bardon, D. R. Link, J. E. Maclennan, X.-H. Chen, M. D. Wand, D. M. Walba et al. *Electro-optic characteristics of de Vries tilted smectic liquid crystals: Analog behavior in the smectic A* and smectic C* phases*, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4097–4099.
- [39] Y. Shen, L. Wang, R. Shao, T. Gong, C. Zhu, H. Yang, J. E. Maclennan, D. M. Walba, N. A. Clark *Generalized Langevin-Debye model of the field dependence of tilt, birefringence, and polarization current near the de Vries smectic-A* to smectic-C* liquid crystal phase transition*, *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 62504.
- [40] M. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann *Order-disorder molecular model of the smectic-A–smectic-C phase transition in materials with conventional and anomalously weak layer contraction*, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*.
- [41] D. M. Agra-Kooijman, H. Yoon, S. Dey, S. Kumar *Origin of weak layer contraction in de Vries smectic liquid crystals*, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*.
- [42] S. T. Lagerwall, P. Rudquist, F. Giesselmann *The Orientational Order in So-Called de Vries Materials*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *510*, 148.
- [43] K. M. Mulligan, A. Bogner, Q. Song, C. P. J. Schubert, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Design of liquid crystals with ‘de Vries-like’ properties: the effect of carbosilane nanosegregation in 5-phenyl-1,3,4-thiadiazole mesogens*, *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 8270–8276.
- [44] A. Sanchez-Castillo, M. A. Osipov, S. Jagiella, Z. H. Nguyen, M. Kašpar, V. Hamplova, J. E. Maclennan, F. Giesselmann *Orientational order parameters*

- of a *de Vries*-type ferroelectric liquid crystal obtained by polarized Raman spectroscopy and x-ray diffraction, *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 61703.
- [45] K. Saunders *de Vries* Behavior in Smectics near a Biaxiality Induced Smectic A – Smectic C Tricritical Point, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *511*, 158.
- [46] P. Rudquist, M. A. Osipov, F. Giesselmann *On the orientational distribution functions in de Vries-type smectic liquid crystals*, *Liq. Cryst.* **2018**, *13*, 1–12.
- [47] C. P. J. Schubert, A. Bogner, J. H. Porada, K. Ayub, T. Andrea, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Design of liquid crystals with ‘de Vries-like’ properties: carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine mesogens suitable for chevron-free FLC formulations*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4581.
- [48] Q. Song, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Tuning ‘de Vries-like’ properties in siloxane- and carbosilane-terminated smectic liquid crystals*, *J. Mater. Chem. C* **2012**, *1*, 343.
- [49] S. P. Sreenilayam, D. M. Agra-Kooijman, V. P. Panov, V. Swaminathan, J. K. Vij, Y. P. Panarin, A. Kocot, A. Panov, D. Rodriguez-Lojo, P. J. Stevenson et al. *Phase behavior and characterization of heptamethyltrisiloxane-based de Vries smectic liquid crystal by electro-optics, x rays, and dielectric spectroscopy*, *Phys. Rev. E* **2017**, *95*.
- [50] S. P. Sreenilayam, D. Rodriguez-Lojo, V. P. Panov, V. Swaminathan, J. K. Vij, Y. P. Panarin, E. Gorecka, A. Panov, P. J. Stevenson *Design and investigation of de Vries liquid crystals based on 5-phenyl-pyrimidine and (R,R)-2,3-epoxyhexoxy backbone*, *Phys. Rev. E* **2017**, *96*, 147.

- [51] Z. Ahmed, C. Müller, M. Holzwarth, C. Haegel, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *The design of smectic liquid crystals with an axially chiral biphenyl core*, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1562–1566.
- [52] C. Müller, C. P. J. Schubert, R. P. Lemieux, F. Giesselmann *The Influence of Carbosilane Nanosegregation on the Dynamics in 'de Vries-type' Liquid Crystals*, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2703–2708.
- [53] C. P. J. Schubert, C. Müller, A. Bogner, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Design of liquid crystals with 'de Vries-like' properties*, *Soft matter* **2017**, *13*, 3307–3313.
- [54] C. P. J. Schubert, C. Müller, M. D. Wand, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Electroclinic effect in a chiral carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine liquid crystal with 'de Vries-like' properties*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12601–12604.
- [55] M. T. Sims, L. C. Abbott, R. M. Richardson, J. W. Goodby, J. N. Moore *Considerations in the determination of orientational order parameters from X-ray scattering experiments*, *Liq. Cryst.* **2018**, *371*, 1–14.
- [56] N. Kapernaum, C. Müller, S. Moors, M. C. Schlick, E. Wuckert, S. Laschat, F. Giesselmann *First Examples of de Vries-like Smectic A to Smectic C Phase Transitions in Ionic Liquid Crystals*, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 4116–4123.
- [57] J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Design of liquid crystals with "de Vries-like" properties: organosiloxane mesogen with a 5-phenylpyrimidine core*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13842–13843.

- [58] D. M. Walba, E. Korblova, L. Eshdat, M. C. Biewer, H. Yang, C. Jones, M. Nakata, M. Talarico, R. Shao, N. A. Clark *Chiral SmA* materials for display applications?*, *J. Soc. Inf. Display* **2007**, *15*, 585.
- [59] M. Mitov *Liquid-crystal science from 1888 to 1922*, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1245–1250.
- [60] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Verl. Chemie, Weinheim, **1978**.
- [61] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [62] S. T. Lagerwall, I. Dahl *Ferroelectric Liquid Crystals*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *114*, 151–187.
- [63] M. Berek, *Zbl. Miner. Geol. Paläont.* **1913**, 388.
- [64] Leica Microsystems, *Leica Tilting Compensator B. Instructions and tables*, Wetzlar, **2001**.
- [65] C. Müller, *Optische Doppelbrechung von smektischen Flüssigkristallen des de Vries Typs*. Masterarbeit, Universität Stuttgart, **2014**.
- [66] D. Nonnenmacher, *Nanosegregierte, ferroelektrische Flüssigkristalle mit terminalen Trisiloxangruppen: Struktur, Phasenumwandlungen und Eigenschaften*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2008**.
- [67] J. Etxebarria, A. Remón, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez Jubindo, T. Sierra *A New Method for High Accuracy Tilt Angle Measurements in Ferroelectric Liquid Crystals*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **1987**, *150*, 257–263.

- [68] A. Langhoff, F. Giesselmann *Kinetics of the Photoferroelectric Effect in Chiral Smectic-C Liquid Crystals Studied by Time-Resolved Measurements of Spontaneous Electric Polarization and Director Tilt Angle*, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 424–432.
- [69] I. G. Wood, M. A. Glaser *Ferroelastic phase transition in BiVO₄ I. Birefringence measurements using the rotating-analyser method*, *J. Appl. Crystallogr.* **1980**, *13*, 217–223.
- [70] A. V. Kityk, P. Huber *Thermotropic nematic and smectic order in silica glass nanochannels*, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 153124.
- [71] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze *Direct Method with Triangular Waves for Measuring Spontaneous Polarization in Ferroelectric Liquid Crystals*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L661-L663.
- [72] A. Bogner, *Maßgeschneiderte smektische Flüssigkristalle vom 'de Vries'-Typ: Struktur-Eigenschaftsvariationen in nanosegregierenden Organosiloxanen und Organocarbosilanen*. Dissertation, Universität Stuttgart, **2015**.
- [73] A. Guinier, *X-Ray Diffraction. In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, Newburyport, **2013**.
- [74] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Newburyport, **2012**.
- [75] J. Als-Nielsen, Des McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, John Wiley, Chichester, West Sussex, **2011**.
- [76] A.J. Leadbetter in *Critical reports on applied chemistry, Vol. 22* (Ed.: G. W. Gray), Wiley, Chichester u.a., **1987**.

- [77] J. M. Seddon in *Handbook of liquid crystals* (Eds.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**.
- [78] J. P. F. Lagerwall, *Phase Characterization of Polar Liquid Crystals Using Dielectric Spectroscopy*. Licentiate Thesis, Chalmers University of Technology, **2000**.
- [79] F. Kremer, A. Schönhalz (Eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy*, **2003**.
- [80] H. B. Callen, T. A. Welton *Irreversibility and Generalized Noise*, *Phys. Rev.* **1951**, *83*, 34–40.
- [81] R. Kubo *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, *12*, 570–586.
- [82] P. J. W. Debye, *Polar molecules*, The Chemical Catalog Company, Inc, New York, **1929**.
- [83] K. S. Cole, R. H. Cole *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 341–351.
- [84] K. S. Cole, R. H. Cole *Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics*, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 98–105.
- [85] S. Havriliak, S. Negami *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*, *J. polym. sci., C Polym. symp.* **1966**, *14*, 99–117.
- [86] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds.) *Handbook of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**.

- [87] P. S. Pershan, *Structure of liquid crystal phases*, World Scientific Pub. Co, Singapore, Teaneck, N.J, **1988**.
- [88] A. de Vries *The Use of X-Ray Diffraction in the Study of Thermotropic Liquid Crystals With Rod-Like Molecules*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *131*, 125–145.
- [89] O. Kratky *Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe, I*, *Kolloid Z.* **1933**, *64*, 213–222.
- [90] J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermaas, A. Weidinger *Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1946**, *65*, 427–447.
- [91] R. Lovell, G. R. Mitchell *Molecular orientation distribution derived from an arbitrary reflection*, *Acta Cryst A* **1981**, *37*, 135–137.
- [92] D. M. Agra-Kooijman, M. R. Fisch, S. Kumar *The integrals determining orientational order in liquid crystals by x-ray diffraction revisited*, *Liq. Cryst.* **2017**, *40*, 1–7.
- [93] A. J. Leadbetter, E. K. Norris *Distribution functions in three liquid crystals from X-ray diffraction measurements*, *Molecular Physics* **1979**, *38*, 669–686.
- [94] P. Davidson, D. Petermann, A. M. Levelut *The Measurement of the Nematic Order Parameter by X-ray Scattering Reconsidered*, *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 113–131.
- [95] W. N. Thurmes, M. D. Wand, R. T. Vohra, K. M. More, D. M. Walba *Ferroelectric properties of a series of core-fluorinated dopants containing the 2,3-difluoroalkoxy tail*, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1061–1068.

- [96] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, M. D. Radcliffe *Optical and x-ray evidence of the “de Vries” Sm-A*-Sm-C* transition in a non-layer-shrinkage ferroelectric liquid crystal with very weak interlayer tilt correlation*, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 31703.
- [97] H. Yoon, D. M. Agra-Kooijman, K. Ayub, R. P. Lemieux, S. Kumar *Direct observation of diffuse cone behavior in de Vries smectic-A and -C phases of organosiloxane mesogens*, *Physical review letters* **2011**, *106*, 87801.
- [98] F. Giesselmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kašpar, V. Hamplova, M. Glogarová *Smectic- A* -smectic- C* transition in a ferroelectric liquid crystal without smectic layer shrinkage*, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 598–602.
- [99] J. E. MacLennan, D. Muller, R. Shao, D. A. Coleman, D. J. Dyer, D. M. Walba, N. A. Clark *Field control of the surface electroclinic effect in chiral smectic- A liquid crystals*, *Phys. Rev. E* **2004**, *69*.
- [100] A. de Vries *Experimental Evidence Concerning Two Different Kinds of Smectic C to Smectic A Transitions*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *41*, 27–31.
- [101] A. de Vries *The description of the smectic A and C phases and the smectic A–C phase transition of TCOOB with a diffuse-cone model*, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 25.
- [102] S. Inui, N. Iimura, T. Suzuki, H. Iwane, K. Miyachi, Y. Takanishi, A. Fukuda *Thresholdless antiferroelectricity in liquid crystals and its application to displays*, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 671.

- [103] P. Collings, B. R. Ratna, R. Shashidhar *Order parameter measurements of dichroic dyes dissolved in smectic liquid crystals that tilt without layer contraction*, *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 21705.
- [104] V. Domenici, M. Lelli, M. Cifelli, V. Hamplova, A. Marchetti, C. A. Veracini *Conformational properties and orientational order of a de Vries liquid crystal investigated through NMR spectroscopy*, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1485–1495.
- [105] F. Jenz, M. A. Osipov, S. Jagiella, F. Giesselmann *Orientalional distribution functions and order parameters in "de Vries"-type smectics: A simulation study*, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 134901.
- [106] M. Krueger, F. Giesselmann *Dielectric spectroscopy of de Vries-type smectic- A^* -smectic- C^* transitions*, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 41704.
- [107] S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1999**.
- [108] F. M. Gouda, *Dielectric relaxation spectroscopy of chiral smectic liquid crystals*. Dissertation, Chalmers University of Technology, **1992**.
- [109] S. U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza, R. Zentel, W. Frank *Field dependent soft and goldstone mode in a ferroelectric liquid crystal as studied by dielectric spectroscopy*, *Physics Letters A* **1989**, *138*, 219–222.
- [110] P. Perkowski *Dielectric spectroscopy of liquid crystals. Theoretical model of ITO electrodes influence on dielectric measurements*, *Opto-Electronics Review* **2009**, *17*.

- [111] F. Gouda, K. Skarp, S. T. Lagerwall *Dielectric studies of the Soft Mode and Goldstone mode in ferroelectric liquid crystals*, *Ferroelectrics* **1991**, *113*, 165–206.
- [112] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford Univ. Press, New York, NY, **2010**.

Anhang

Anhang 1: Mathematica Beispielcode

```

ϕi = 16.3523738 / 180.0 * π;
ϕf = 21.04105 / 180.0 * π;
ϕmin = 2 * ϕi - ϕf;
ϕmax = ϕf;
T = 342.15;

datap = {{(0.130718954, 0.00135), (0.326797386, 0.00204), (0.653594771, 0.01593)},
{1.307189542, 0.04421}, {1.960784314, 0.07090}, {2.614379085, 0.10093},
{3.267973856, 0.12380}, {3.921568627, 0.15220}, {4.575163399, 0.17877},
{5.22875817, 0.20194}, {5.882352441, 0.22883}, {6.535947712, 0.24483}, {7.189536983, 0.26182},
{7.843137255, 0.29042}, {8.496726527, 0.31351}, {9.150326797, 0.33261}, {9.804017069, 0.35825}, {10.45751634, 0.36825}, {11.1116126, 0.40126},
{11.76470588, 0.40126}, {12.41830621, 0.42683}, {13.07189542, 0.42683}, {13.72548574, 0.44784}, {14.37908497, 0.45077},
{15.0326797, 0.47753}, {15.68627451, 0.47753}, {16.33986405, 0.49404}, {17.00065359, 0.51486},
{17.65744314, 0.52746}};

f[(α_)?NumericQ, (pm_)?NumericQ, (el_)?NumericQ] :=
  Integrate[Sin[2 * ϕ] * Cos[ϕ] * epm/T * el * Sin[ϕ] * Cos[ϕ] * (1 + el * Cos[ϕ]), {ϕ, 0, 2 * π}, {ϕ, ϕmin, ϕmax}] /
  Integrate[epm/T * el * Sin[ϕ] * Cos[ϕ] * (1 + el * Cos[ϕ]), {ϕ, 0, 2 * π}, {ϕ, ϕmin, ϕmax}];

FindFit[datap, {f[α, pm, e1], 0 < pm < 10000, 0 < α < 0.2}, {{pm, 300}, {α, 0.01}}, e1]

{pm → 173.529, α → 0.033281}

```

Abbildung A1: Beispielcode für Wolfram Mathematica zur Anpassung von Messdaten an das Langevin Modell [39].

```

oi = 16.352374 / 180.0 * pi;
of = 21.04105 / 180.0 * pi;
oa = 2 * oi - of;
ob = of;
T = 342.15;
pm = 173.529;
alpha = 0.033281;

Table[
  {
    {el,
      ArcTan[NIntegrate[Sin[phi] * Sin[2 * phi] * Cos[phi] * e^(pm/T * (1 + Sin[phi] * Cos[phi] * (1 + Cos[phi])), {phi, 0, 2 * pi}, {phi, oa, ob}]] /
        (NIntegrate[Sin[phi] * Cos[phi] * Cos[phi] * e^(pm/T * (1 + Sin[phi] * Cos[phi] * (1 + Cos[phi])), {phi, 0, 2 * pi}, {phi, oa, ob}] -
          NIntegrate[Sin[phi] * Sin[phi] * Sin[phi] * Cos[phi] * Cos[phi] * e^(pm/T * (1 + Sin[phi] * Cos[phi] * (1 + Cos[phi])), {phi, 0, 2 * pi}, {phi, oa, ob}]])] / pi *
        90.0}, {el, 0, 30, 0.1}]
  
```

Abbildung A2: Beispielcode der Berechnung der Tiltwinkel aus den Anpassungsparametern des LANGEVIN Modells.

Anhang 2: Ergänzende Texturfotos von QL32-6

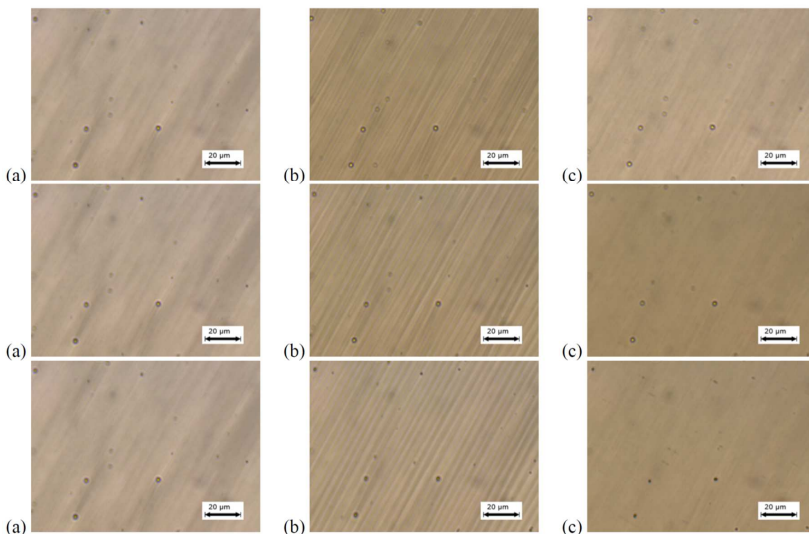


Abbildung A3: Zusätzliche Mikrofotografien von QL32-6 (vgl. Abbildung 5.14) in $3 \mu\text{m}$ dicken Zellen mit Nylonbeschichtung bei $T - T_{AC} = +0,2 \text{ K}$ (oben), $T - T_{AC} = +1 \text{ K}$ (Mitte) und $T - T_{AC} = 2 \text{ K}$ (unten) bei (a) $E = 0$, (b) $E = 7,3 \text{ V } \mu\text{m}$ und (c) $E = 15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (105 Hz Rechteckfeld).

Anhang 3: Auftragung von P_s gegen θ

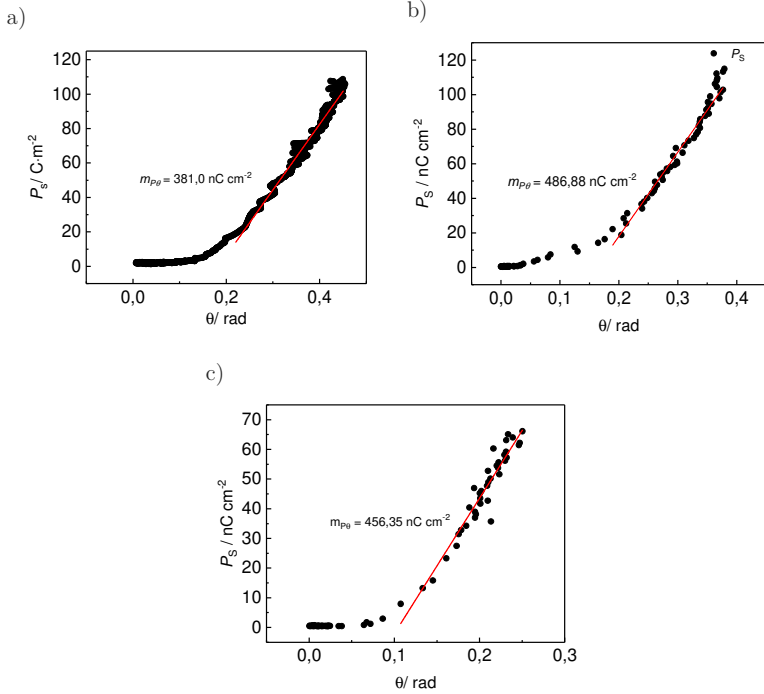


Abbildung A4: Auftragung des Direktorneigungswinkels θ gegen die spontane Polarisation P_s zur Bestimmung der Steigung $m_{P\theta}$ für (a) QL32-6, (b) QL33-6 und (c) QL34-6.