

Neue Einblicke in die lyotrope smektische C\* Phase:  
Untersuchungen zur Phasenstabilität und zum  
Mechanismus interlamellarer Direktorkorrelation

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

Vorgelegt von

**Friederike Knecht**

aus Herrenberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Frank Gießelmann

Mitberichter: Prof. Dr. Joris van Slageren

Tag der mündlichen Prüfung: 27. September 2019

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2019



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*“Neue Einblicke in die lyotrope smektische C\* Phase: Untersuchungen zur Phasenstabilität und zum Mechanismus interlamellarer Direktorkorrelation“*

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.

Friederike Knecht





*„A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales.“*

Marie Curie

*Meinem Vater*



Einzelne Aspekte der vorliegenden Doktorarbeit wurden in Fachzeitschriften sowie in Posterbeiträgen und Vorträgen auf nationalen und internationalen Tagungen veröffentlicht:

### **Publikationen**

J. R. Bruckner, F. Knecht, F. Giesselmann, "Origin of the director tilt in the lyotropic smectic C\* analog phase: hydration interactions and solvent variations", *ChemPhysChem* **2016**, *17*(1), 86-92.

M. D. Harjung, C. P. J. Schubert, F. Knecht, J. H. Porada, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, "New amphiphilic materials showing the lyotropic analogue to the thermotropic smectic C\* liquid crystal phase", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices* **2017**, *5*(30), 7452-7457.

F. Knecht, C. P. J. Schubert, R. P. Lemieux, M. A. Osipov, F. Giesselmann, "On the nature of the  $L_{\alpha}$  -  $L_{\alpha'}$  tilting transition in lyotropic lamellar liquid crystals ", *Phys. Rev. E.*, Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht.

### **Weitere Publikationen auf dem Gebiet der Flüssigkristalle**

N. Kapernaum, F. Knecht, C. S. Hartley, J. Roberts, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, "Formation of smectic phases in binary liquid crystal mixtures with a huge length ratio", *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1118-1125.

J. Kirres, F. Knecht, P. Seubert, A. Baro, S. Laschat, " $\delta$ -Methyl Branching in the Side Chain Makes the Difference: Access to Room-Temperature Discotics", *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1159-1165.

T. Woehle, R. Guendemir, W. Frey, F. Knecht, A. Koehn, S. Laschat, "Thermotropic MIDA Boronates as a Case Study for the Role of Dipolar Interactions in Liquid Crystalline Self-Assembly", *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*(17), 4149-4159.

## **Konferenzbeiträge**

F. Knecht, J. R. Bruckner, F. Giesselmann, “New insights into the lyotropic analog of the chiral smectic C\* phase”, *42<sup>nd</sup> German Conference on Liquid Crystals* (O9), Stuttgart, Deutschland, **2015**.

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

F. Knecht, J. R. Bruckner, F. Giesselmann, “Deuterium isotope effect on the stability of the lyotropic L<sub>α</sub>\* phase”, *Joint Conference of the British & German Liquid Crystal Societies* (P35), Edinburgh, Schottland, **2016**.

F. Knecht, F. Giesselmann, M. Harjung, C. P. J. Schubert, J. H. Porada, “New Amphiphiles Forming the Lyotropic Analogue of the Thermotropic SmC\* Phase”, *2<sup>nd</sup> German-British Liquid Crystal Conference* (P18), Würzburg, Deutschland, **2017**.

F. Knecht, M. Harjung, C. P. J. Schubert, J. H. Porada, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, “Search for new lyotropic smectic C\* materials”, *45<sup>th</sup> German Liquid Crystal Conference* (C23), Luxemburg, Luxemburg, **2018**.

## **Weitere Konferenzbeiträge auf dem Gebiet der Flüssigkristalle**

F. Knecht, P. Rudquist, F. Giesselmann, “Structure and order parameter of an antiferroelectric liquid crystal with exceptionally high tilt angle” *42<sup>nd</sup> German Conference on Liquid Crystals* Magdeburg, Deutschland, **2014**.

J. R. Bruckner, J. H. Porada, F. Knecht, C. F. Dietrich, M. Harjung, F. Giesselmann, “Lyotropic chiral smectic C liquid crystal with polar electro-optic switching”, *25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference* (CL-O2.001), Dublin, Irland, **2014**.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Frank Gießelmann für die hervorragende Betreuung und die Möglichkeit an diesem spannenden Thema auf dem herausfordernden Gebiet der lyotropen Flüssigkristalle zu arbeiten,
- Prof. Dr. Joris van Slageren für die Anfertigung des Zweitgutachtens und des Mentorings (GRADUS), sowie Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,
- Prof. Dr. Mikhail Osipov für die sehr gute Kollaboration und die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen,
- Prof. Dr. Robert Lemieux und Dr. Christopher Schubert für die Synthese und Bereitstellung eines der Amphiphile, sowie für die wertvolle wissenschaftliche Diskussion und Zusammenarbeit,
- Dr. Jan Porada für die Synthese und die Bereitstellung der Amphiphile,
- Gabriele Bräuning für die Durchführung der DSC-Messungen,
- den mechanischen und elektronischen Werkstätten, den chemisch-technischen Assistentinnen und den Sekretärinnen für Hilfen aller Art,
- Johanna Bruckner, Carsten Müller, Sonja Dieterich, Kristina Schneider, Iris Wurzbach und Dominik Bloos für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit,
- den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises: Johanna Bruckner, Andreas Bogner, Stefan Jagiella, Nadia Kapernaum, Gabriele Bräuning, Inge Blankenship, Elisa Ilg, Alberto Sanchez-Castillo, Frank Jenz, Florian Schörg, Peter Staffeld, Sebastian Marino, Christina Abele, Boris Tschersche Carsten Müller, Iris Wurzbach, Christian Häge, Clarissa Dietrich, Christian Schlick, Sonja Dieterich und Marc Harjung für die unglaublich schöne Zeit und das tolle Arbeitsklima,
- meiner Forschungspraktikantin Vanessa Fronk für ihr großes Engagement,
- allen, die das Chemiestudium und die Promotion zu einer unvergesslichen Zeit gemacht haben, vorallem Marc, Erna, Swen, Julia, Seb, Sonja und Krissi,
- meiner Familie, meinen Freunden und Dominik für die Motivitation und die Unterstützung,
- meinen Eltern und meiner Oma danke ich für all die Unterstützung und Bedingungslosigkeit in vielen Belangen, vorallem aber dafür, dass sie mir immer gezeigt haben, worauf es im Leben ankommt.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	I
1 Einleitung.....	1
1.1 Der flüssigkristalline Aggregatzustand .....	1
1.2 Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle .....	3
1.2.1 Die nematische Phase .....	7
1.2.2 Die smektische A und die lamellare $\alpha$ Phase .....	8
1.3 Die ferroelektrische SmC* Phase.....	9
1.4 Erstes Beispiel einer lyotropen SmC* Phase .....	12
1.4.1 Phasendiagramme.....	14
1.4.2 Struktur der lyo-SmC* Phase .....	16
1.4.3 Chiralitätseffekte .....	19
2 Zielsetzung.....	21
3 Experimentelle Methoden und Substanzen .....	23
3.1 Differentialkalorimetrie.....	23
3.2 Polarisationsmikroskopie .....	24
3.2.1 Grundlagen .....	24
3.2.2 Texturen von Flüssigkristallen .....	27
3.2.3 Experimentelles: Aperatur und Probenpräparation .....	31
3.2.4 Experimentelles: Messung des Direktor neigungswinkels.....	33
3.2.5 Experimentelles: Messung der helikalen Ganghöhe .....	35
3.3 Röntgenstreuung.....	37
3.3.1 Grundlagen .....	37
3.3.2 Röntgenstreuung an lamellaren Phasen.....	39
3.3.3 Experimentelles .....	40
3.4 Polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie .....	41

3.4.1	Grundlagen .....	41
3.4.2	Experimentelles .....	44
3.5	Verwendete Substanzen und Herstellung der lyotropen Proben .....	47
4	Neue Systeme mit lyotroper SmC* Phase .....	49
4.1	Variationen der G10-Leitstruktur .....	49
4.2	Reinsubstanzen .....	51
4.3	Voruntersuchungen .....	55
4.4	Das JP003/Wasser System .....	60
4.4.1	Phasendiagramm .....	60
4.4.2	Struktur der lamellaren C* Phase .....	62
4.4.3	Vergleich der Systeme JP003/Wasser und G10/Wasser .....	64
4.5	Das G10inv/Formamid System .....	65
4.5.1	Das Phasendiagramm .....	66
4.5.2	Struktur der lamellaren C* Phase .....	68
4.5.3	Vergleich des G10inv/Formamid und G10/Formamid Systems .....	80
4.6	Resumé .....	81
5	Einblicke in den Direktorkorrelationsprozess zwischen den Amphiphildoppelschichten ..	83
5.1	Spezielle Grundlagen .....	83
5.1.1	Die Wasser/Membran Grenzfläche .....	83
5.1.2	Solvensexperimente mit G10 .....	84
5.2	Der Ursprung der Direktorneigung .....	85
5.3	Deuterierungseffekt .....	89
5.3.1	Phasendiagramm .....	89
5.3.2	Direktorneigungswinkel .....	93
5.4	Resumé .....	96
6	Untersuchungen zum Phasenübergang der lyotropen SmC* Phase in die lamellare $\alpha^*$ Phase .....	99
6.1	Spezielle Grundlagen: SmA-SmC Übergänge vom de Vries-Typ .....	100



6.2	Theoretisches Modell .....	102
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	109
6.4	Resumé.....	114
7	Zusammenfassung .....	117
8	Summary.....	121
A	Anhang.....	123
A1	Optische Tiltwinkel des G10/Wasser Systems.....	123
A2	Das Amphiphil G10 mit Methanol.....	124
A3	Die <i>re-entrant</i> cholesterische Phase .....	125
9	Literaturverzeichnis .....	129



# Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole, Abkürzungen und Akronyme

<b>1F6B</b>	Octan-2-yl-4'-((4-((6-(2,2,2-Trifluoroacetoxy)hexyl)oxy)-benzoyl)oxy)[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate
<b>8OCB</b>	4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl
A	Analysator
A	Kopplungskonstante
Å	Angstrom
A <sub>0</sub>	Wechselwirkungskonstante
a <sub>0</sub>	Platzbedarf des hydrophilen Kopfes
b.E.	beliebige Einheiten
bzw.	beziehungsweise
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (engl.: <i>charge-coupled device</i> )
const.	konstant
cr	kristalline Phase
d	lamellare Wiederholungseinheit bzw. lamellare Gitterkonstante
d.h.	das heißt
d <sub>0</sub>	Dicke der Amphiphildoppelschicht
d <sub>A</sub>	Schichtdicke der smektischen A Phase
d <sub>C</sub>	Schichtdicke der smektischen C Phase
deut.	deutert

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$d_s$	Dicke der Solvenschicht
DSC	registrierende Differentialkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i> )
<b>E</b>	elektrisches Feld
engl.	englisch
<i>et al.</i>	und weitere
$f(\beta)$	Orientierungsverteilungsfunktion
franz.	französisch
<b>G10</b>	( <i>R</i> )-3-(2-(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy)ethoxy)propan-1,2-diol
<b>G10inv</b>	( <i>R</i> )-3-(2-((2-(4-Heptylphenyl)pyrimidin-5-yl)oxy) ethoxy)propan-1,2-diol
griech.	griechisch
$\Delta_{tr}H$	Umwandlungsenthalpie
<b>HAT6</b>	2,3,6,7,10,11-Hexakis(hexyloxy)triphenylene
HeNe	Helium-Neon
$I_0$	Lichtintensität vor der Probe
IPC	Institut für Physikalische Chemie
$I_{\text{Raman}}$	Intensität des Raman-Signals
iso	isotrope Phase
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: <i>indium tin oxide</i> )
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$I_{yz}$	Raman-Intensität mit gekreuzten Polarisatoren
$I_{zz}$	Raman-Intensität mit parallelen Polarisatoren
<b>JP002</b>	( <i>R</i> )-3-(2-(2-(2-(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)-ethoxy)propan-1,2-diol

<b>JP003</b>	( <i>R</i> )-3-(2-(2-(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)propan-1,2-diol
<b>k</b>	Schichtnormale
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante
<b>k<sub>0</sub></b>	Wellenvektor des einfallenden Primärstrahls
<i>k<sub>i</sub></i>	Position des Schwerpunktes eines Moleküls <i>i</i>
<b>k<sub>s</sub></b>	Wellenvektor des gestreuten Strahls
<i>L</i>	Moleküllänge
<i>L<sub>α</sub></i>	lamellare <i>α</i> Phase
<i>L<sub>α</sub><sup>*</sup></i>	lamellare <i>α</i> * Phase
LC	flüssigkristalline Phase (engl.: <i>liquid crystal</i> )
<i>l<sub>c</sub></i>	Länge der hydrophoben Kette
<i>M</i>	Molare Masse
<b>m</b>	Längsachse eines Mesogens
<i>m</i>	Geradensteigung
<i>M</i>	molare Masse
mCr	Mischkristall
<i>N</i>	Anzahl der Amphiphildoppelschichten
<b>n</b>	Direktor
<i>N</i>	nematische Phase
<i>Δn</i>	Doppelbrechung
<i>N<sup>*</sup></i>	cholesterische Phase
<i>n<sub>  </sub></i>	Hauptbrechungsindex parallel zur optischen Achse
<i>n<sub>⊥</sub></i>	Hauptbrechungsindex senkrecht zur optischen Achse
<i>N<sub>A</sub></i>	Avogadro-Konstante

$N_C$	nematische Phase aus Stäbchenmizellen
$N_D$	nematische Phase aus Scheibchenmizellen
$n_e$	Brechungsindex des außerordentlich gebrochenen Strahls
$\mathbf{n}_{\text{lokal}}$	lokaler Direktor
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
$n_o$	Brechungsindex des ordentlich gebrochenen Strahls
$n_p$	Teilchendichte
$N_{RE}^*$	<i>re-entrant</i> cholesterische Phase
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion (engl.: <i>orientationall distribution function</i> )
P	Polarisator
$p$	helikale Ganghöhe (engl.: <i>pitch</i> )
$\langle P_2 \rangle$	Orientierungsordnungsparameter
$\langle P_4 \rangle$	Orientierungsordnungsparameter
$P_k$	Biaxialitätsordnungsparameter
$\mathbf{P}_s$	Spontane Polarisierung
$\mathbf{q}$	Streuvektor
$r$	differentielle Polarisierbarkeit
s.	siehe
$S_2$	Orientierungsordnungsparameter
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: <i>small angle X-ray scattering</i> )
<b>SDS</b>	Natriumdodecylsulfat
$S_k$	Ordnungsparameter
SmA	smektische A Phase

SmC	smektische C Phase
SmC*	smektische C* Phase
SSFLC	oberflächenstabilisierter Flüssigkristall (engl.: <i>surface-stabilized ferroelectric liquid crystal</i> )
$T$	Temperatur
$T_{AC}$	Phasenübergangstemperatur
$U$	Potential
u.a.	unter anderem
$U_{MF}$	Potential des mittleren Feldes
UV	Ultraviolett
$V$	Tiltordnungsparameter
$V$	Gesamtvolumen eines Amphiphils
$V_k$	Schwingungsachse
$w$	Lösemittelgehalt
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (engl.: <i>wide angle X-ray scattering</i> )
wt%	Gewichtsprozent
$x$	Molenbruch
$Z$	Normalisierungskonstante

## Griechische Symbole

$\alpha$	Solvensanteil
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\beta$	Winkel zwischen dem Direktor $\mathbf{n}$ und der Längsachse des Mesogens $\mathbf{m}$
$\delta$	Phasendifferenz
$\theta$	Direktorneigungswinkel
$\theta_{\text{diff}}$	Beugungswinkel
$\theta_{\text{opt}}$	optischer Tiltwinkel
$\theta_{\text{Raman}}$	Neigungswinkel der Kerne im Raman relativ zu $\mathbf{k}$
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu_{\text{T}}$	Induziertes Dipolmoment
$\nu_{\text{l}}$	Laserfrequenz
$\nu_{\text{k}}$	Schwingungsfrequenz
$\tilde{\nu}_{\text{l}} - \tilde{\nu}_{\text{k}}$	Raman-Verschiebung
$\Pi$	Packungsparameter
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Spiegelebene
$\sigma$	Reichweite der Hydratationswechselwirkung
$\Sigma$	Translationsordnungsparameter
$\phi$	Azimuthwinkel der Neigungsrichtung innerhalb einer Schicht
$\varphi$	Winkel zwischen der Durchlassachse des Analysators und der Projektion der optischen Achse auf die Probenebene
$\Phi$	Winkel zwischen der optischen Achse und der Ausbreitungsrichtung des Lichts
$\chi$	Azimuthwinkel (röntgenographisch)
$\psi$	ein Ordnungsparameter
$\omega$	Rotationswinkel



# 1 Einleitung

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit der Suche nach neuen lyotropen Systemen, welche die sehr seltene lyotrope SmC\* Phase ausbilden. Des Weiteren beschäftigt sie sich mit dem Mechanismus der interlamellaren Direktorkorrelation sowie mit der Untersuchung des solvensinduzierten Phasenübergangs von der lyotropen SmC\* (Iyo-SmC\*) in die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase. In der Einleitung sollen zunächst grundlegende Begriffe und Konzepte, die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind, vorgestellt werden. Nach einer allgemeinen Einführung in den Bereich der Flüssigkristalle wird auf die für diese Arbeit relevanten Mesophasen eingegangen. Am Ende werden die bereits bekannten Systeme, welche die lyotrope SmC\* Phase ausbilden, vorgestellt. In den Kapiteln 5.1 und 6.1 sollen zusätzlich noch spezielle Grundlagen für das jeweilige Ergebniskapitel vermittelt werden.

## 1.1 Der flüssigkristalline Aggregatzustand

Zwischen den klassischen Aggregatzuständen fest und flüssig existiert in speziellen Materialien und Systemen ein weiterer Aggregatzustand, welcher als *flüssigkristallin* bezeichnet wird. Laut der IUPAC Empfehlung [1] wird dieser wie folgt definiert: „Ein mesomorpher Zustand mit Orientierungsfernordnung und teilweise oder vollständig fehlender Positionsfernordnung.“ Die auftretenden flüssigkristallinen Phasen werden auch als Mesophasen (griech.: *mesos*, Mitte), ihre Bausteine als Mesogene bezeichnet. Letztgenannte besitzen eine anisometrische Gestalt; z.B. stäbchenförmig. Die Mesogene besitzen eine Orientierungsfernordnung, welche zur Anisotropie physikalischer Eigenschaften wie beispielsweise der Doppelbrechung in den von ihnen gebildeten Phasen führt. Flüssigkristalle sind zudem meist in mindestens einer Raumrichtung fließfähig, da die Positionsfernordnung nicht dreidimensional ausgeprägt ist.

In Abbildung 1 ist beispielhaft eine typische Phasenabfolge in Abhängigkeit der Temperatur skizziert. Wird die Substanz ausgehend von der isotropen (iso) Flüssigkeit abgekühlt, kommt es zum Übergang in den flüssigkristallinen Aggregatzustand. Die nematische Phase

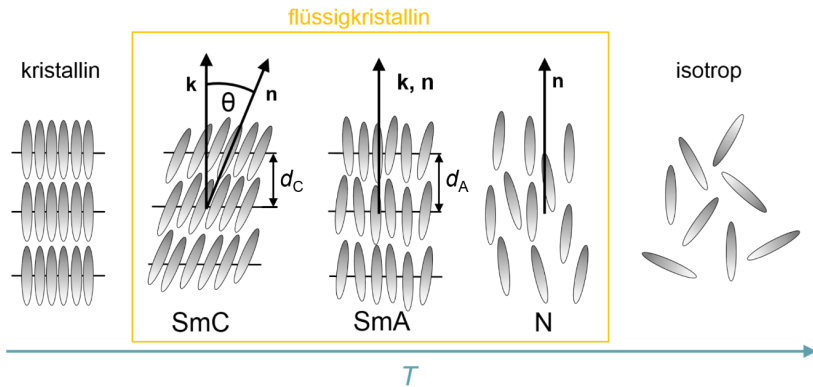


Abbildung 1: Schematische Darstellung der wichtigsten flüssigkristallinen Phasen zwischen der kristallinen und der isotropen Phase mit steigender Temperatur  $T$  und abnehmender Ordnung. Die smektischen Phasen besitzen eine Schichtstruktur. In der SmC Phase ist der Direktor  $\mathbf{n}$  um den Winkel  $\theta$  gegenüber der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  geneigt. In der SmA Phase sind  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{n}$  parallel zueinander und in der nematischen Phase sind die Schwerpunkte regellos verteilt, d.h. es ist keine Schichtstruktur mehr vorhanden.

(griech.: *nema*, Faden, N) besitzt lediglich eine Orientierungsfernordnung. Diese kommt durch die im Mittel parallel zu einer Vorzugsrichtung ausgerichteten Mesogenlängsachsen zustande. Diese Richtung wird auch als Direktor  $\mathbf{n}$  bezeichnet. Bei tiefer werdender Temperatur und der damit einhergehenden Zunahme der Ordnung kommt es zur Ausbildung der smektischen A Phase (griech.: *smegma*, Seife, SmA) und anschließend der smektischen C Phase (SmC). Beide weisen zusätzlich zur Orientierungsfernordnung eine eindimensionale Positionsfernordnung der Mesogenschwerpunkte auf. Diese Translationsordnung bedingt die Anordnung der Mesogene innerhalb der sogenannten smektischen Schichten. Die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  weist dabei in die Richtung der Translationsordnung. Innerhalb einer Schicht liegt lediglich eine flüssigkeitsähnliche Nahordnung zwischen den Mesogenen vor.

In der SmA Phase sind  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{k}$  parallel zueinander. In der SmC Phase hingegen ist  $\mathbf{n}$  gegenüber  $\mathbf{k}$  um den Direktorneigungswinkel  $\theta$  geneigt. In vielen Fällen ist die Schichtschumpfung der SmA Schichtdicke  $d_A$  zu jener der SmC Phase  $d_C$ , welche durch die Neigung der Mesogene zustande kommt, über den Kosinus des Neigungswinkels verknüpft:

$$d_C = d_A \cdot \cos \theta. \quad (1)$$

n Maß für die Güte der Orientierungsfernordnung der flüssigkristallinen Phasen ist durch den Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  bzw.  $\langle P_2 \rangle$  gegeben [2]:

$$S_2 = \langle P_2(\cos \beta_i) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta_i - 1 \rangle. \quad (2)$$

Der Winkel  $\beta_i$  ist derjenige, welcher von einer Längsachse  $\mathbf{m}$  des Mesogens  $i$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  eingeschlossen wird. Die eckigen Klammern geben hierbei den statistischen Mittelwert an. Durch die willkürliche Anordnung der Moleküle nimmt  $\langle P_2 \rangle$  in einer isotropen Flüssigkeit den Wert 0 an. In flüssigkristallinen Phasen bewegt sich der Wert in den allermeisten Fällen zwischen 0.4 und 0.8 [3–5]. Für eine perfekte Orientierungsordnung ( $\beta = 0^\circ$ ) nimmt  $\langle P_2 \rangle$  den Wert 1 an.

Die in smektischen Phasen zusätzlich auftretende eindimensionale Positionsfernordnung kann mit dem Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  beschrieben werden [6–8]:

$$\Sigma = \langle \cos \left( \frac{2\pi k_i}{d} \right) \rangle, \quad (3)$$

wobei  $k_i$  die Position des Schwerpunktes eines Moleküls  $i$  entlang der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  und  $d$  die smektische Schichtdicke ist. Betrachtet man beispielsweise eine nematische Phase, so wäre durch die regellose Verteilung der Molekülschwerpunkte und die damit einhergehende fehlende Positionsfernordnung der Translationsordnungsparameter gleich 0. Bei perfekter Positionsfernordnung ( $k_i = 0, d, 2d, \dots$ ) ist  $\Sigma = 1$ , da die Schwerpunkte exakt periodisch angeordnet wären. Im Gegensatz zum Orientierungsordnungsparameter ist  $\Sigma$  experimentell nur sehr schwer zugänglich und damit nur sehr wenige quantitative Messungen existent [9–11].

## 1.2 Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle

Generell kann zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden werden. Auch wenn beide Arten den flüssigkristallinen Aggregatzustand bilden, so unterscheiden sie sich in ihren Anwendungen und maßgeblich in ihrer Triebkraft für die Bildung der Mesophasen.

Während thermotrope Flüssigkristalle ihre Anwendungen beispielsweise in Displays, Sensorfolien oder durchstimmbaren Lasern besitzen [12], werden lyotrope Flüssigkristalle in der Waschmittel- und Kosmetikindustrie eingesetzt. Letztere treten ebenfalls in biologischen Systemen, z. B. in Zellmembranen, auf und besitzen auch gewisse pharmazeutische Bedeutung [13].

Thermotrope Flüssigkristalle bilden Mesophasen in Abhängigkeit der Temperatur aus (wobei der Druck konstant ist). Üblicherweise bestehen die Mesogene im thermotropen Fall, wie im obersten Teil von Abbildung 2 gezeigt, aus einzelnen organischen Molekülen. Diese besitzen eine anisometrische Form, welche meistens eine stäbchenförmige (kalamitische) oder eine scheibchenförmige (diskotische) Gestalt besitzt. Einer der bekanntesten und am besten untersuchten Flüssigkristalle ist das kalamitische **8OCB**, welches in der Abbildung oben links zu finden ist [14,15]. Es besitzt einen aromatischen Kern und eine flexible Alkylkette. Die Kerne fördern eine parallele Anordnung der Mesogene. Die flexible Kette verhindert dabei die Kristallisation.

Das substituierte Triphenylen **HAT6** [16], in Abbildung 2 oben rechts gezeigt, ist ein Vertreter der diskotischen Mesogene. Es besteht in der Mitte aus einem aromatischen Ringsystem und außen aus flexiblen Alkylketten. Durch die Kern-Kern-Wechselwirkungen kommt es zum Aufeinanderschichten der scheibchenförmigen Moleküle, wobei auch hier die Kristallisation durch die Alkylketten gehindert wird. Die in Zusammenhang mit Diskoten am häufigsten auftretenden Phasen sind kolumnare Phasen.

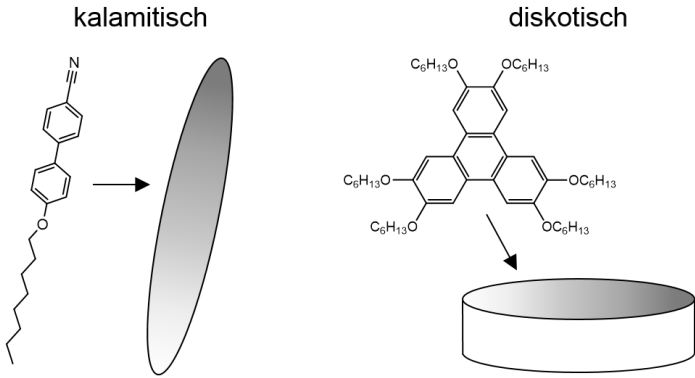
Es existieren auch weitere Formen thermotroper Flüssigkristallen wie beispielsweise bananenförmige (engl.: *bent-core*) oder brettförmige (sanidische) Mesogene [17,18].

In lyotropen Flüssigkristallen ist die Bildung der Mesophasen im Gegensatz zu thermotropen nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch vom Lösemittelgehalt. Der Lösemittelgehalt spielt hierbei jedoch die wichtigere Rolle. Mizellare lyotrope Flüssigkristalle, deren Mesogene im unteren Teil der Abbildung 2 gezeigt sind, bestehen aus einem Amphiphil, also einem organischen Molekül mit hydrophilem und hydrophobem Teil wie beispielsweise Natriumdodecylsulfat (**SDS**), und Lösungsmittel, welches typischerweise Wasser ist [19]. Bei Zugabe des Amphiphils zu dem Lösemittel assemblieren sich die Moleküle so, dass ihr hydrophober Teil so wenig Kontaktfläche wie möglich zum polaren Lösungsmittel besitzt. Diese Aggregate werden Mizellen genannt. Die Triebkraft der Selbstassemblierung ist dabei auf geringe attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Solvens und dem Amphiphil sowie auf entropische Effekte zurückzuführen. Wären die Amphiphilmoleküle einzeln in Wasser gelöst, käme es zur Ausbildung von Solvenskäfigen um den hydrophoben Teil des Moleküls.<sup>1</sup> Die Bildung von solchen Solvenskäfigen lässt aufgrund gerichteter Wasserstoffbrücken nur eine

---

<sup>1</sup> Wird ein unpolares Lösemittel verwendet, kommt es zu Solvenskäfigen um den hydrophilen Teil des Amphiphils.

## Thermotrope Mesogene



## Lyotrope Mesogene

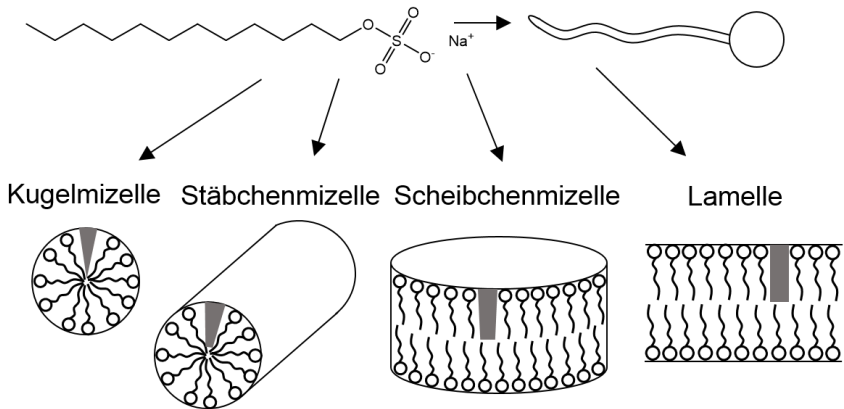


Abbildung 2: Mesogene thermotroper und lyotroper Flüssigkristalle. Im oberen Teil sind thermotrope Mesogene dargestellt. Links ist **8OCB** als Vertreter kalamitischer Mesogene als Stäbchen dargestellt, während rechts das diskotische Mesogen **HAT6** [16] als Scheibchen dargestellt ist. Im unteren Teil ist als prominenter Vertreter von Amphiphilen Natriumdodecylsulfat (**SDS**) gezeigt, welches in Mischungen mit Wasser lyotrope Phasen bildet [19]. Es besteht aus einer polaren Kopfgruppe und einem hydrophoben Schwanz. Diese Moleküle können, mit einem geeigneten Lösemittel, abhängig vom Lösemittelgehalt verschiedene Mizellformen bilden. Diese Mizellen sind die Mesogene lyotroper Flüssigkristalle. Nach [20].

bestimmte Orientierung der Wassermoleküle zu. Dies führt zu einem hohen Entropieverlust, welcher einen thermodynamisch ungünstigen Anstieg der Freien Enthalpie zur Folge hat und dadurch die Bildung von Mizellen begünstigt [13].

Die gebildeten Mizellen sind die Mesogene in lyotropen Flüssigkristallen und im unteren Teil der Abbildung 2 dargestellt. Die Mizellform variiert je nach Solvenskonzentration. In den allermeisten Fällen sind dies Kugel-, Scheibchen- oder Stäbchenmizellen oder auch Lamellen. Letzgenannte sind aus Amphiphildoppelschichten aufgebaut, die sich quasi-unendlich in zwei Dimensionen ausdehnen. Deswegen wird im Bezug auf Lamellen streng genommen nicht mehr von Mizellen gesprochen.

Der Grund für die unterschiedlichen Mizellformen ist die effektive Form des Amphiphils. Diese ist sowohl im unteren Teil der Abbildung 2 in grau angedeutet als auch in Abbildung 3 detailliert dargestellt. Sie verändert sich je nach Lösemittelgehalt. Bei geringen Solvenskonzentrationen werden meist Lamellen gebildet, da die effektive Amphiphilform einem Zylinder entspricht. Bei Zugabe von mehr Lösemittel nimmt die polare Kopfgruppe aufgrund der zunehmenden Hydratation immer mehr Platz in Anspruch. Bei sehr hohen Konzentrationen kommt es zu einer Kegelform des Amphiphils. Dadurch wird die Bildung von Kugelmizellen begünstigt. Eine mathematische Formulierung hierfür ist der Packungsparameter  $\Pi$  [21]. Dieser ist gegeben durch das Verhältnis des Gesamtvolumens des Amphiphils  $V$  zum Produkt des Platzbedarfs des hydrophilen Kopfes  $a_0$  mit der Länge  $l_c$  der hydrophoben Kette:

$$\Pi = \frac{V}{l_c \cdot a_0} . \quad (4)$$

Beträgt der Wert von  $\Pi$  weniger als  $1/3$  so bilden sich Kugelmizellen. Bei Werten bis zu  $1/2$  werden Stäbchenmizellen gebildet. Ist  $\Pi$  im Bereich zwischen  $1/2$  und  $1$  kommt es zur Bildung von Scheibchenmizellen und bei einem Wert von ungefähr  $1$  zur Lamellenbildung. Ist die Solvenskonzentration sehr gering oder wird ein unpolares Lösemittel verwendet, so nimmt der Packungsparameter einen Wert größer  $1$  an und es kommt zur Bildung von inversen Mizellen. In diesen sind die polaren Kopfgruppen ins Innere der Mizelle gewandt und die hydrophoben Reste zeigen nach außen.

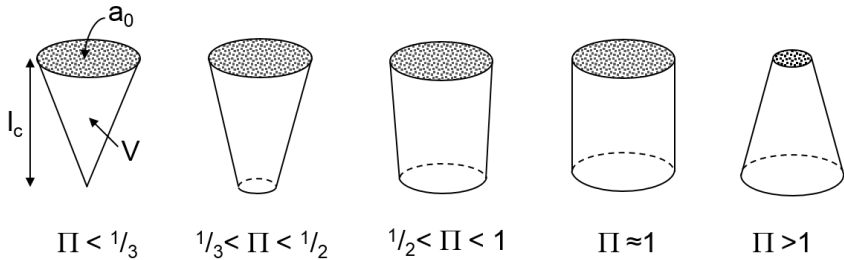


Abbildung 3: Die unterschiedlichen effektiven Amphiphilformen deren Packungsparameter je nach Platzbedarf einen anderen Wert annimmt. Je nach Wert von  $\Pi$  werden unterschiedliche Aggregate geformt, welche dann als Mesogene die lyotropen flüssigkristalline Phasen bilden.

Die Formen der Mesogene sind in thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen sehr ähnlich, jedoch bestehen diese im thermotropen Fall meist aus einzelnen Molekülen und im Fall eines lyotropen Flüssigkristalls aus Mizellen, also Molekülaggregaten. Auch unterscheiden sie sich in der Triebkraft ihrer Bildung. Trotz einiger Unterschiede existieren viele lyotrope Analoga von thermotropen Phasen. Im Folgenden werden ausgewählte Vertreter flüssigkristalliner Phasen dargestellt.

### 1.2.1 Die nematische Phase

Die nematische Phase ist die flüssigkristalline Phase mit der geringsten Ordnung und der höchsten Symmetrie ( $D_{\infty h}$ ). Die nematische Phase kann im thermotropen wie auch im lyotropen Fall entweder aus stäbchenförmigen oder diskotischen Mesogenen bestehen. Im lyotropen Fall kann zwischen der aus Stäbchenmizellen aufgebauten nematischen Phase ( $N_C$ ) und der aus Scheibchenmizellen bestehenden nematischen Phase ( $N_D$ ) im Namen unterschieden werden. Die beiden Fälle sind in Abbildung 4a,b schematisch dargestellt. Es existiert lediglich eine Orientierungsfernordnung. Ist die nematische Phase, durch chirale Mesogene oder einen chiralen Dopanten, chiral so wird von der cholesterischen ( $N^*$ ) Phase gesprochen, die in Abbildung 4c anhand von Kalamiten gezeigt ist. Durch die Chiralität kommt zur Orientierungsfernordnung zusätzlich noch eine helikale Überstruktur hinzu. Diese entsteht durch die rechts- oder linkshändige Präzession des lokalen Direktors  $\mathbf{n}_{\text{lokal}}$ . Dessen Rotation um  $2\pi$  entspricht der helikalen Ganghöhe  $p$  (engl.: *pitch*). Dieser bewegt sich üblicherweise in Größenordnungen von

0.1-10  $\mu\text{m}$  [22]. In lyotropen Systemen ist die  $N^*$  Phase selten und wurde erst 1978 von K. Radley und A. Saupe entdeckt [23].

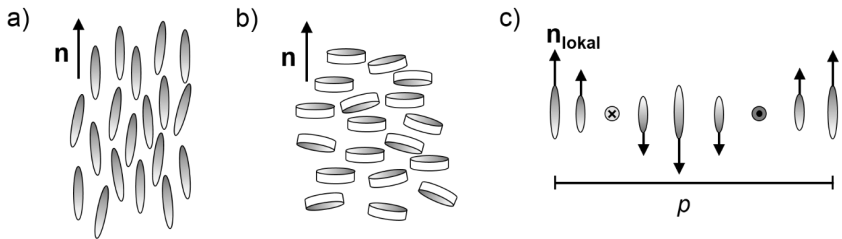


Abbildung 4: Schematische Darstellung der nematischen Phasen. In a) ist diese aus kalamitischen Mesogenen aufgebaut, in b) aus diskotischen Mesogenen. Die chirale Variante, die sogenannte cholesterische Phase, in c) bildet eine helikale Überstruktur mit der helikalen Ganghöhe  $p$  aus.

## 1.2.2 Die smektische A und die lamellare $\alpha$ Phase

Eine weitere häufig auftretende und auch für diese Arbeit relevante Phase ist die lamellare  $\alpha$  Phase oder auch  $L_\alpha$ , welche das lyotrope Analogon zur thermotropen SmA Phase darstellt. Beide Phasen sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, kommt es durch die zusätzlich zur Orientierungsfernordnung auftretenden eindimensionalen Positionsfernordnung der Mesogenschwerpunkte zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Der Direktor  $\mathbf{n}$  und die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  sind dabei parallel zueinander. Die Periodizität dieser Struktur ist gegeben durch die Schichtdicke  $d_A$  für die SmA Phase sowie  $d$  für die lamellare  $\alpha$  Phase. In lyotrop lamellaren Systemen wird  $d$  als lamellare Wiederholungseinheit oder auch als lamellare Gitterkonstante bezeichnet. Letztere teilt sich in zwei Beiträge auf. Den einen Teil stellt die Amphiphildoppelschicht  $d_0$  dar, den anderen die Lösemittelschicht  $d_s$ , welche die Doppelschichten voneinander separiert. Dadurch bedingt sind die Werte für  $d$  in der lamellaren Phase meist dicker als  $d_A$  in thermotropen Flüssigkristallen. Wenn die Amphiphile innerhalb der Doppelschichten interdigitieren spricht man auch von partiellen Doppelschichten.

Sind die Mesogene und damit auch die Phase chiral, kommt es zu keiner Änderung in der Struktur. Jedoch ändern sich Eigenschaften wie z.B. die Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld [24,25].



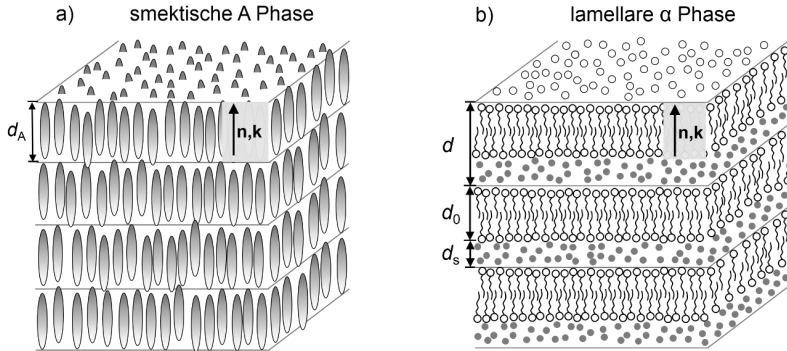


Abbildung 5: a) Die thermotrope smektische A Phase mit der Schichtdicke  $d_A$  und b) das lyotrope Analogon, die lamellare  $\alpha$  Phase, mit Amphiphildoppelschichten, die durch Lösemittelmoleküle (graue Punkte) voneinander getrennt sind. Die lamellare Wiederholungseinheit ist durch  $d$  gegeben. Die Dicke der Amphiphildoppelschicht ist als  $d_0$ , die Dicke der Solvenschicht als  $d_s$  gekennzeichnet. In beiden Phasen tritt neben der Orientierungsfernordnung auch eine 1D Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte auf. Der Direktor  $\mathbf{n}$  ist dabei parallel zur Schichtnormalen  $\mathbf{k}$ .

Auf die Besonderheiten der thermotropen und lyotropen smektischen C Phasen, vor allem ihrer chiralen Varianten, wird in den beiden folgenden Kapiteln eingegangen.

### 1.3 Die ferroelektrische $\text{SmC}^*$ Phase

Sind die Moleküle, die die flüssigkristalline Phase ausbilden chiral, so sind auch die ausgebildeten Phasen chiral. Handelt es sich jedoch um eine äquimolare Mischung der beiden (*R*)- und (*S*)-Enantiomere, also ein Racemat, sind die ausgebildeten Phasen nicht chiral. Die chiralen flüssigkristallinen Phasen werden mit einem hochgestellten Stern wie beispielsweise  $\text{SmA}^*$  oder  $\text{SmC}^*$  gekennzeichnet [1]. Chirale Phasen können auch durch Zugabe eines chiralen Dotierstoffs induziert werden [26].

Der Einfluss der Chiralität auf die Symmetrie der achiralen  $\text{SmC}$  Phase, deren Struktur bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben wurde, ist in Abbildung 6 dargestellt. Ferroelektrizität kann in allen solchen Phasen auftreten, deren Symmetrie polare Achsen bedingen. In Abbildung 6a ist die Symmetrie der  $\text{SmC}$  Phase gezeigt. Der Direktor  $\mathbf{n}$  wird durch den Direktoreinigungswinkel  $\theta$  und den Azimutwinkel  $\varphi$  beschrieben. Dessen Projektion in die  $x$ - $y$ -Ebene stellt den sogenannten  $c$ -Direktor dar. Die  $\text{SmC}$  Phase besitzt eine Spiegelebene  $\sigma$ , die von der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  aufgespannt wird, sowie eine zweizählige Drehachse  $C_2$  als

Symmetrieelemente. Diese  $C_2$ -Achse existiert durch die Invarianz des Direktors bezüglich des Vorzeichens ( $+\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ ). Die Punktgruppe, die sich daraus ergibt ist  $C_{2h}$ . In Abbildung 6b ist die  $SmC^*$  Phase dargestellt. Durch das Auftreten von Chiralität kommt es zum Wegfallen der Spiegelebene. Daraus resultiert für die  $SmC^*$  Phase die Punktgruppe  $C_2$ . Die Drehachse wird dadurch zur polaren Achse, welche sich senkrecht zu  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{n}$  befindet und entlang derer vektorielle Eigenschaften wie z.B. eine spontane elektrische Polarisation  $\mathbf{P}_s$  auftreten können. Meyer *et al.* zeigten, dass  $\mathbf{P}_s$  an den Direktorneigungswinkel gekoppelt ist [27], da  $\vec{\mathbf{P}}_s \perp \vec{\mathbf{k}}$  und  $\vec{\mathbf{P}}_s \perp \hat{\mathbf{n}}$ :

$$\mathbf{P}_s \propto \mathbf{k} \times \mathbf{n}, \quad (5)$$

$$|\mathbf{P}_s| \propto \sin\theta. \quad (6)$$

Die Chiralität der Moleküle hat nicht nur Einfluss auf die Symmetrie der  $SmC^*$  Phase sondern makroskopisch auch einen Effekt auf deren Struktur. Es kommt, wie in Abbildung 7a gezeigt,

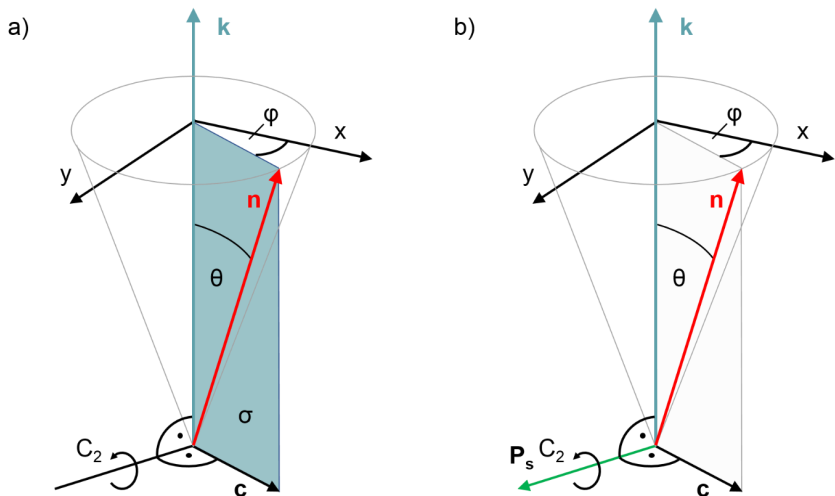


Abbildung 6: Die Symmetrie der  $SmC$  und der chiralen  $SmC^*$  Phase: a) Die  $SmC$  Phase, welche eine Spiegelebene  $\sigma$ , die von der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  aufgespannt wird, und eine zweizählige Drehachse  $C_2$  als Symmetrieelemente besitzt. Daraus ergibt sich  $C_{2h}$  als Punktgruppe. Der Direktor  $\mathbf{n}$  wird durch den Direktorneigungswinkel  $\theta$  und den Azimutwinkel  $\varphi$  beschrieben. In b) fällt durch das Auftreten von Chiralität in der  $SmC^*$  Phase die Spiegelebene weg. Daraus resultiert die Punktgruppe  $C_2$ . Die Drehachse wird hierbei zur polaren Achse, entlang derer spontane elektrische Polarisation  $\mathbf{P}_s$  auftritt. Diese befindet sich senkrecht zu  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{n}$ . Nach [28].

zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur. Die Tiltrichtung, welche durch den  $c$ -Direktor gekennzeichnet ist, präzisiert von Schicht zu Schicht. Makroskopisch ergibt sich dadurch eine Helix mit der Ganghöhe  $p$  (engl.: *pitch*). Diese ist üblicherweise sehr viel größer ( $1\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ ) als die smektische Schichtdicke, welche einige Nanometer beträgt [28]. In seltenen Fällen liegen die Werte für  $p$  in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, so dass das Phänomen der Selektivreflektion beobachtet werden kann [29]. Durch die Überstruktur kommt es von Schicht zu Schicht zur Änderung der Direktorrichtung und damit auch zur Änderung der Richtung von  $\mathbf{P}_s$ . Makroskopisch kann keine Spontanpolarisation beobachtet werden, da sich die Beiträge durch die helikale Verdrillung kompensieren.

Um spontane Polarisation makroskopisch beobachten zu können, muss die Helixstruktur unterdrückt werden. Dies kann durch magnetische oder elektrische Felder oder aber durch oberflächenstabilisierte Zellen (SSFLC Zellen, engl.: *surface stabilized ferroelectric liquid crystal*) erreicht werden. Letztere wurden zuerst von N. A. Clark und S. T. Lagerwall beschrieben [31]. Zur Unterdrückung der Helix wird die Zelldicke so gewählt, dass sie kleiner als die helikale Ganghöhe  $p$  ist. Zusätzlich wird die Oberfläche so behandelt (s. Kapitel 3.2.3), dass sich die Mesogene bevorzugt parallel zu dieser ausrichten. Dies hat zur Folge, dass, wie in Abbildung 7b zu sehen ist, auch der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zu den Oberflächen ist und die Schichten

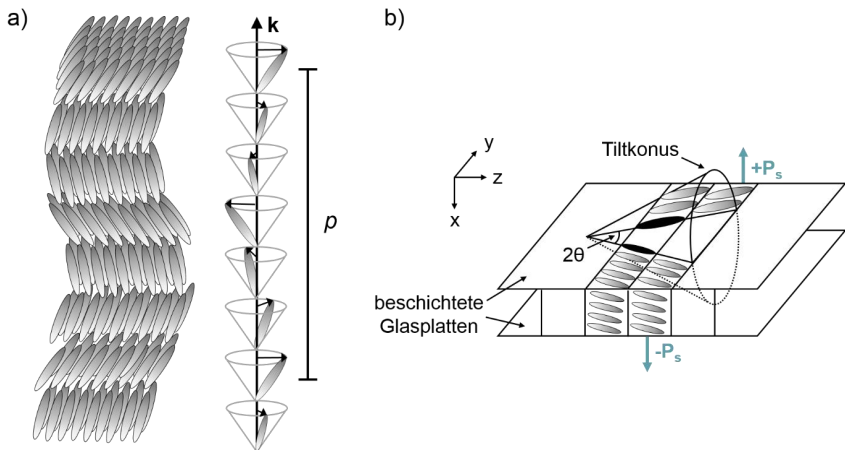


Abbildung 7: a) Die schematische Darstellung der helikalen Überstruktur mit der Ganghöhe  $p$  der SmC\* Phase. Entlang der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  präzisiert der  $c$  Direktor. b) Die SmC\* Phase in oberflächenstabilisierten Zellen. Hier gibt es nur zwei stabile Zustände, die sich durch die Richtung von  $\mathbf{P}_s$  unterscheiden. Teil b) nach [30].

senkrecht dazu. Die Mesogene besitzen nur die Möglichkeit sich in zwei entgegengesetzten Neigungsrichtungen anzuordnen. Dies führt zu einer Domänenstruktur (s. Kapitel 1.4 und Kapitel 3.2.4), welche umgekehrte Vorzeichen der spontanen Polarisation besitzen. Beide Anordnungen sind bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes energetisch äquivalent.

Diese energetische Äquivalenz kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  senkrecht zur Zelloberfläche aufgehoben werden. Die bevorzugte Neigungsrichtung ist nun diejenige, bei welcher  $\mathbf{P}_s$  zum Feld  $\mathbf{E}$  parallel ausgerichtet ist. Ändert sich die Polarität des elektrischen Feldes so ändert sich auch die präferierte Neigungsrichtung. Dabei geht der Direktor durch Umorientieren in den anderen stabilen Zustand über. Die Differenz der beiden Direktorneigungsrichtungen beträgt  $2\theta$ . Das Schalten zwischen diesen beiden Zuständen wird auch als ferroelektrisches Schalten bezeichnet.

## 1.4 Erstes Beispiel einer lyotropen SmC\* Phase

Wie bereits erwähnt, gibt es zu vielen thermotropen flüssigkristallinen Phasen ein lyotropes Analogon. In der Literatur sind aber nur wenige Beispiele einer lyotropen SmC Phase bekannt. In den meisten beschriebenen Fällen tritt die lyotrope SmC Phase nur bei sehr niedriger Solvenskonzentration auf. Aufgrund des Vorhandenseins einer SmC Phase im thermotropen Material ohne Lösungsmittel können diese eher als geschwollene thermotrope Systeme (engl.: “swollen smectics“) bezeichnet werden [32–35]. In der Literatur gibt es drei beschriebene solvensinduzierte<sup>2</sup> lyotrope SmC Phasen [36–38]. Das Vorkommen der lyo-SmC Phase in [36] wurde in [39] und [40] widerlegt. Eine chirale ferroelektrische lyotrope SmC\* Phase konnte lange Zeit nicht entdeckt werden.

Mithilfe der charakteristischen Strukturelemente in den bereits bekannten nicht chiralen Beispielen, wurde 2013 von Johanna Bruckner das erste Beispiel für eine lyotrope SmC\* (lyo-SmC\*) Phase entdeckt und untersucht [41]. Das Amphiphil **G10**, welches in Abbildung 8a dargestellt ist, besitzt neben einer hydrophoben Alkylkette einen 2-Phenylpyrimidinkern, welcher dafür bekannt ist, die Bildung von SmC Phasen zu fördern [42,43], eine Ethylenglykol-einheit als Spacer und ein Diol als hydrophile Kopfgruppe, welche das Chiralitätszentrum beinhaltet. Das Amphiphil **G10** bildet sowohl mit Wasser als auch mit Formamid die lyotrope SmC\* Phase. Andere Lösemittel wie beispielsweise Ethylenglykol, *N*-Methylformamid oder auch *N,N*-Dimethylformamid erwiesen sich als nicht geeignet [20,44]. Das Molekül **G10** besitzt

---

<sup>2</sup> Eine solvensinduzierte Phase tritt nur in Gegenwart eines Lösemittels auf.

selbst keine thermodynamisch stabile (enantiotrope) thermotrope Mesophase, d.h. alle mit Lösemittel auftretenden lyotropen Phasen sind rein solvensinduzierter Natur.

Neben der lyotropen SmC\* Phase treten in diesen Systemen auch andere Phasen wie beispielsweise die lamellare  $\alpha^*$  ( $L_\alpha^*$ ) Phase auf. In dieser Phase, dargestellt in Abbildung 8 b, sind die interdigitierenden Amphiphildoppelschichten durch Solvensmoleküle getrennt, wobei die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  parallel zum Direktor  $\mathbf{n}$  ist. In der lyotropen SmC\* Phase (Abbildung 8 c) sind die Amphiphile innerhalb der Doppelschichten um den Winkel  $\theta$  geneigt.

Dieses Modell der lyotropen SmC\* Phase impliziert mehrere Punkte. Zum einen sind, wie auch in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase, die amphiphilen Doppelschichten durch eine Lösemittelschicht voneinander getrennt. Bei einer Erhöhung des Lösemittelgehalts müsste demnach die Dicke der Lösemittelschicht zunehmen, was zu einer Erhöhung der lamellaren Gitterkonstanten führen würde. Am Phasenübergang in die lyo-SmC\* Phase müsste durch die Neigung der Amphiphile

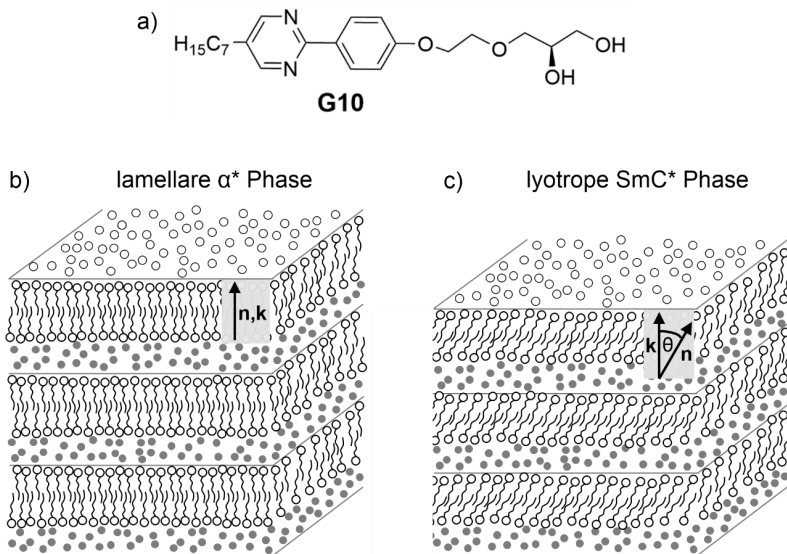


Abbildung 8: a) Chemische Struktur des Amphiphils **G10**, bei dem erstmals mit Wasser sowie mit Formamid das lyotrope Analogon zur thermotropen SmC\* Phase festgestellt werden konnte. Das chirale Zentrum sitzt zwischen der äußersten Hydroxygruppe und dem Ethylenglykospacer. In b) und c) sind schematisch die Struktur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase und der lyo-SmC\* Phase des Systems gezeigt. In b) sind die leicht interdigitierenden Amphiphildoppelschichten durch Solvensschichten voneinander getrennt. Die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  und der Direktor  $\mathbf{n}$  sind dabei parallel zueinander. In der lyo-SmC\* Phase in c) sind die Amphiphile innerhalb einer Doppelschicht geneigt. Der Direktor  $\mathbf{n}$  schließt hierbei mit der Schichtnormalen den Winkel  $\theta$  ein.

die lamellare Gitterkonstante kleiner werden. Zum anderen ist die Neigungsrichtung der Amphiphile im Modell synklin korreliert. Damit wäre in oberflächenstabilisierten Zellen eine Domänentextur zu beobachten und folglich wäre ein makroskopischer Neigungswinkel messbar. Im 2D-Röntgendiffraktogramm müsste ein von  $90^\circ$  verschiedener Winkel zwischen dem Maxima im Weitwinkel und dem Reflex der lamellaren Wiederholungseineit auftreten.

Die experimentellen Belege zur Struktur der lyo-SmC\* Phase sind in Abschnitt 1.4.2 gezeigt. Zuvor werden die Phasenabfolgen der beiden entdeckten Systeme in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration im folgenden Abschnitt dargestellt.

### 1.4.1 Phasendiagramme

Das Phasendiagramm des Amphiphils **G10** mit Wasser ist in Abbildung 9a gezeigt. Es kommt zur Ausbildung einer schmalen cholesterischen Phase bei niedriger Solvenskonzentration, zu zwei kolumnaren (Col) Phasen, einer breiten und über den gesamten untersuchten Bereich stabilen lamellaren  $\alpha^*$  Phase und der lyotropen SmC\* Phase, welche bei ca.  $30^\circ\text{C}$  von 25 wt% bis 70 wt% (wt%, Gewichtsprozent) Wasser stabil und 20 K breit ist.

Im Phasendiagramm des Systems **G10**/Formamid (Abbildung 9b) treten die gleichen flüssig-kristallinen Phasen auf wie im System **G10**/Wasser [20]. Die lamellare  $\alpha^*$  Phase dominiert das Phasendiagramm sehr stark. Die lyo SmC\* Phase ist von 7-25 wt% Formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) stabil und maximal 20 K breit. Im System **G10**/Wasser ist die lyotrope SmC\* Phase also über einen größeren Konzentrationsbereich stabil. In beiden Fällen jedoch tritt die lyo-SmC\* Phase nur in Gegenwart eines Lösemittels (Wasser bzw. Formamid) auf. Damit handelt es sich um "echte" lyotrope Phasen ("solvensinduzierte Phasen"), für deren Auftreten das Lösungsmittel essentiell ist und daher auch nicht als thermotrope Phasen im reinen **G10** gefunden werden. Die charakteristischen Texturen der lyotropen SmC\* Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren werden in Kapitel 3.2.2 thematisiert.

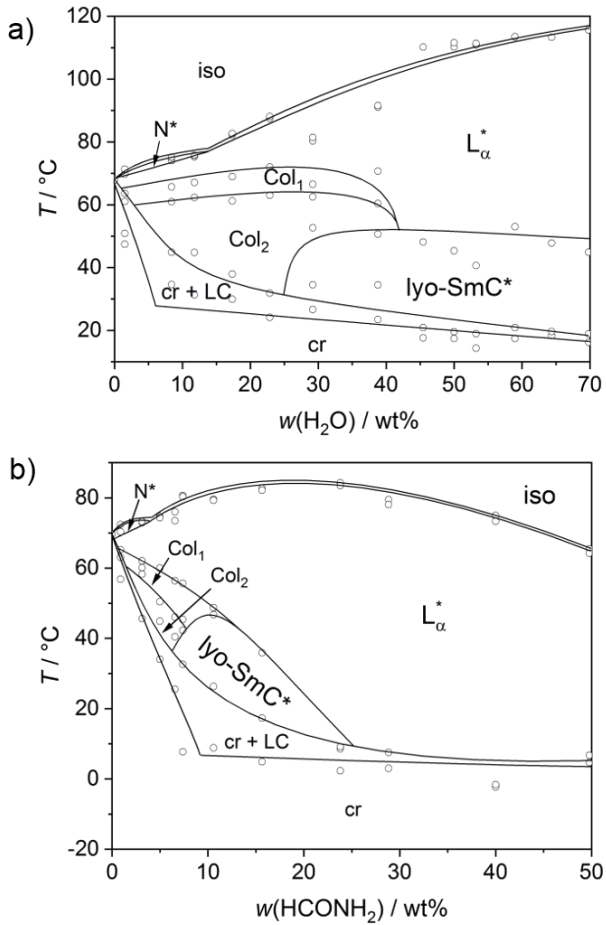


Abbildung 9: Die ersten Phasendiagramme mit lyotroper  $\text{SmC}^*$  Phase. a) Phasendiagramm des **G10**/Wasser Systems, b) Phasendiagramm des **G10**/Formamid Systems. Das Zweiphasengebiet ist mit  $\text{cr} + \text{LC}$  (kurz für: kristallin+flüssigkristalline Phase) gekennzeichnet. Mit Genehmigung aus [44]. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

## 1.4.2 Struktur der lyo-SmC\* Phase

Am Beispiel des Systems **G10**/Formamid sind in Abbildung 10 die lamellaren Gitterkonstanten der unterschiedlichen Mischungen temperaturabhängig, bezogen auf den Phasenübergang von der lyo-SmC\* in die  $L_{\alpha}^*$  Phase, aufgetragen [20]. Bei allen Mischungen nimmt die lamellare Wiederholungseinheit in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase im Kühlen zu. Dieser Anstieg kann sowohl durch eine Versteifung der Alkylketten mit abnehmender Temperatur als auch durch einen steigenden Orientierungsordnungsparameter erklärt werden [45].

Beim Phasenübergang in die lyotrope SmC\* Phase kommt es bedingt durch die Neigung der Amphiphile zu einer teilweise starken Abnahme der lamellaren Gitterkonstanten. Dieses Verhalten ist für gewöhnlich auch in thermotropen Systemen mit SmC\* Phase zu finden. Mit zunehmendem Solvensgehalt der Mischungen nimmt auch die lamellare Wiederholungseinheit zu. Hierbei lässt sich erkennen, dass sich die Lösemittelmoleküle zwischen den Amphiphildoppelschichten einlagern.

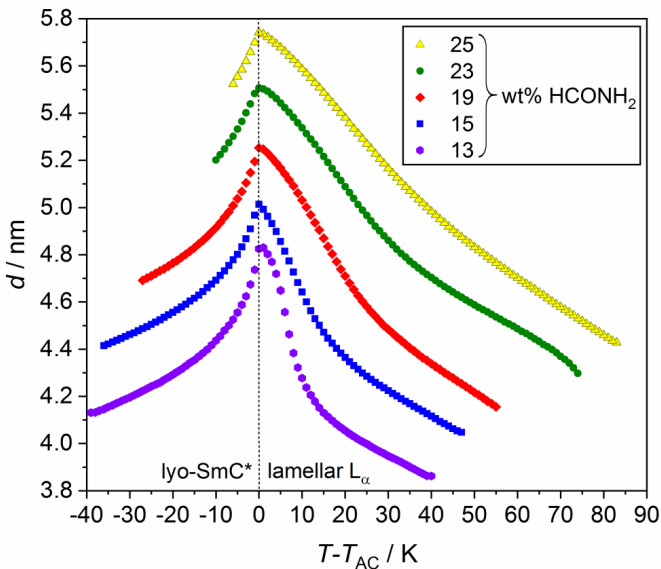


Abbildung 10: Lamellare Gitterkonstanten im Systems **G10**/Formamid als Funktion der relativen Temperatur  $T - T_{AC}$  zur Übergangstemperatur  $T_{AC}$  von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase. Aus [20] mit der Genehmigung von Springer Nature. Copyright 2016, Springer International Publishing Switzerland.



In sehr dünnen Zellen können makroskopisch Tiltomänen (Kapitel 1.3) beobachtet werden (Abbildung 12a). Die hellen und dunklen Domänen besitzen jeweils eine einheitliche Tilt-richtung. Die dunklen Domänen besitzen die entgegengesetzte Tiltrichtung zu den hellen Domänen. Diese Tiltomänen setzen eine langreichweitige Korrelation der molekularen Neigungsrichtungen zwischen verschiedenen Lamellen voraus (“interlamellare Tiltkorrelation“).

In Abbildung 12b ist das 2D-Röntgendiffraktogramm einer einheitlich orientierten Tiltomäne (auch Monodomäne genannt) in der lyo-SmC\* Phase im System **G10**/Wasser gezeigt (42 wt% Wasser) [41]. Der scharfe Reflex der lamellaren Wiederholungseinheit im inneren Kleinwinkelbereich mit einer höheren Ordnung kommt durch die langreichweitige lamellare Wiederholungseinheit entlang  $\mathbf{k}$  zustande. Die diffusen Maxima im Weitwinkelbereich zeigen die Orientierungsordnung der Amphiphile innerhalb der Doppelschichten an. Diese spiegeln die flüssigkeitsähnliche Struktur in den Doppelschichten wieder. In der lamellaren  $\alpha^*$  Phase würden die diffusen Weitwinkelmaxima senkrecht zu den Reflexen der lamellaren Wiederholungseinheit. Die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  und der Direktor  $\mathbf{n}$  wären parallel zueinander. In der lyo-SmC\* Phase (Abbildung 12b) stehen die Weitwinkelmaxima und die Reflexe im Kleinwinkelbereich nicht mehr senkrecht zueinander. Damit sind  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{k}$  nicht mehr parallel, sondern schließen den Winkel  $\theta$  ein. Die Amphiphile besitzen in jeder Schicht also eine einheitliche Direktorneigung. Das Diffraktogramm zeigt, dass eine lamellare Struktur mit fluiden Doppelschichten und eine Neigung der Amphiphile vorliegt.

Die optischen Tiltwinkel  $\theta_{\text{opt}}$  des **G10**/Formamid Systems sind in Abbildung 11 gezeigt. Nach dem Übergang von der  $L_{\alpha}^*$  Phase in die lyotrope SmC\* Phase nimmt der Tiltwinkel im allgemeinen geringe Werte an und steigt anschließend mit abnehmender Temperatur an. Die maximalen  $\theta_{\text{opt}}$  Werte sowie die Temperaturabhängigkeit sind abhängig von der Formamidkonzentration einer Mischung. Der Maximalwert für  $\theta_{\text{opt}}$  ist  $12^\circ$  für die 25 wt% Formamid Mischung, steigt dann mit annehmender Formamidkonzentration an und besitzt in der 15 wt% Formamid Mischung einen Wert von  $27^\circ$ . In der 12 wt% Mischung befindet sich überhalb der lyo-SmC\* Phase eine kolumnare Phase. Die Tiltwinkelwerte sind fast konstant. Die Änderung der Temperaturabhängigkeit zeigt eine Änderung des Phasenübergangs von zweiter zu erster Ordnung mit abnehmender Formamidkonzentration an.

Die gezeigten experimentellen Befunde zeigen, dass es sich bei der untersuchten lyotropen Phase um ein Analogon zur thermotropen SmC\* Phase handelt.

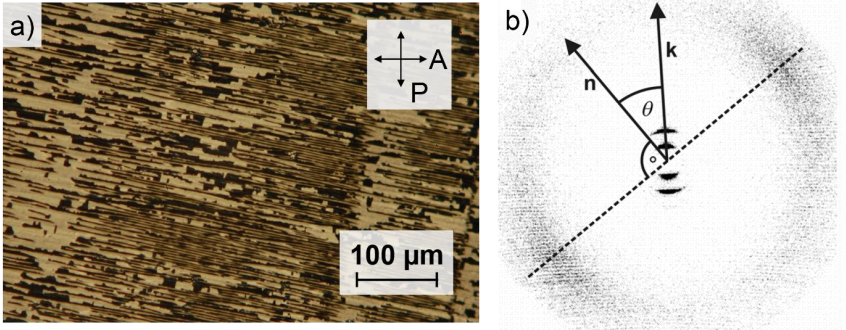


Abbildung 12: a) Tilt-Domänen der 22.4 wt% Formamid/G10 Mischung bei 7°C in oberflächenstabilisierten Zellen zwischen gekreuzten Polarisatoren (P und A). b) 2D-Röntgendiffraktogramm einer einheitlich orientierten Domäne in der lyo-SmC\* Phase im System G10/Wasser (42 wt% Wasser, 38°C). Der Direktor  $\mathbf{n}$ , die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  sowie der von beiden eingeschlossene Tiltwinkel  $\theta$  sind eingezeichnet. b) Mit Genehmigung aus [41]. Copyright 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

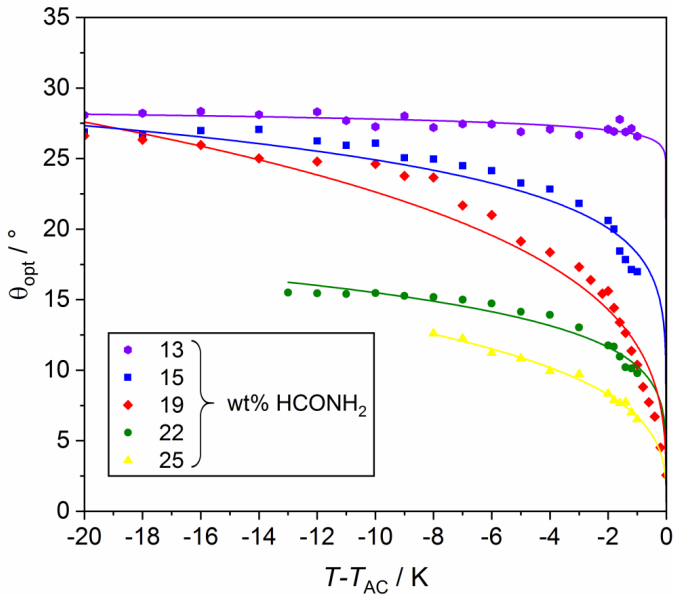


Abbildung 11: Optische Tiltwinkel  $\theta_{opt}$  der lyotropen SmC\* Phase im System G10/Formamid als Funktion der relativen Temperatur  $T - T_{AC}$  zur Übergangstemperatur  $T_{AC}$  von der lyotropen SmC\* Phase in die  $L_n^*$  Phase. Mit Genehmigung aus [44]. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

### 1.4.3 Chiralitätseffekte

Die lyotrope SmC\* Phase zeigt Chiralitätseffekte wie sie auch in thermotropen chiralen SmC Phasen vorkommen. Darunter fallen das Vorhandensein von Pitchlinien, die durch die helikale Überstruktur entstehen, sowie das elektro-optische Schalten [41].

In den lyotropen SmC\* Phasen der beiden untersuchten Systeme kommt es in dicken Proben zur Ausbildung sogenannter Pitchlinien (Texturfoto in Kapitel 3.2.5). Im System **G10**/Formamid sowie auch in der thermotropen SmC\* kommt es kurz nach dem Übergang in die SmC\* Phase zur Ausbildung einer Streifentextur. In System **G10**/Wasser hingegen benötigen diese Wochen, um sich auszubilden [41]. Die gemessene helikale Ganghöhe  $p$  der lyotrophen SmC\* Phase im **G10**/Formamid bewegt sich zwischen 2-3  $\mu\text{m}$  und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie sie auch typisch für thermotropen SmC\* Phasen sind [46–48]. Je höher der Solvensanteil in einer Mischung desto kleinere Werte nimmt  $p$  an [20].

In Analogie zur thermotropen ferroelektrischen SmC\* Phase zeigt auch die lyotrope SmC\* Phase elektro-optisches Schalten, auch wenn kein komplettes Schalten der Domänentextur sondern nur eine starke Änderung derselben beobachtet werden kann [41]. Die spontane Polarisation  $\mathbf{P}_s$  konnte nicht, wie für thermotrope SmC\* Phasen üblich, mithilfe eines elektrischen Dreiecksfeld direkt gemessen werden [49], jedoch konnte sie mithilfe der gemessenen Schaltzeiten, welche für das Schalten zwischen beiden oberflächenstabilisierten Zuständen notwendig ist, auf auf 0.1-0.2 nC·cm<sup>-2</sup> abgeschätzt werden [20].

Die beiden hier vorgestellten Systeme, welche auch in [20] und [41] beschrieben werden, dienen in dieser Arbeit als Referenzsysteme. Seit 2013 waren die in den letzten Abschnitten beschriebenen auf dem Amphiphil **G10** basierenden Systeme die einzigen, die ein Auftreten der chiralen lyotropen SmC\* Phase beschreiben. Auch der Mechanismus der interlamellaren Tiltkorrelation sowie der solvensinduzierte Übergang ( $T = \text{const.}$ ) von der lyotropen SmC\* in die lamellare  $\alpha^*$  Phase sind noch nicht eingehend untersucht worden.



## 2 Zielsetzung

Die Entdeckung des ersten Beispiels eines lyotropen Analogons zur chiralen smektischen C Phase (SmC\*) im Jahr 2013 durch Bruckner *et al.* [41] hat zahlreiche neue Fragen aufgeworfen, von denen einige im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht und beantwortet werden sollen. Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich der Suche nach weiteren neuen Amphiphilen, die ebenfalls lyotrope SmC\* Phasen bilden, sowie der Frage, welchen Einfluss molekulare Änderungen des ursprünglichen Amphiphils auf das Verhalten und die Stabilität dieser Phase besitzen. Ein weiteres Kapitel betrifft die Fragestellung nach dem Ursprung der Direktorneigung in lyotropen SmC\* Phasen sowie deren langreichweitige Korrelation über viele Amphiphildoppelschichten hinweg. Der letzte Teil der Arbeit widmet sich schließlich der Phasenumwandlung der lyotropen SmC\* Phase in die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase. Im Unterschied zu thermotropen Flüssigkristallen kann diese Umwandlung in lyotropen Systemen mit SmC\* Phase nicht nur durch eine Temperaturerhöhung, sondern auch durch eine Erhöhung der Solvenskonzentration erfolgen.

Um diese Fragestellungen beantworten zu können, sollen in vorliegender Doktorarbeit folgende Punkte bearbeitet werden:

- Ausgehend vom ursprünglichen Amphiphil **G10** soll auf Basis einer rationalen Designstrategie untersucht werden, wie sich Änderungen in der Molekülstruktur des Amphiphils auf das Auftreten und die Stabilität der lyotropen SmC\* Phasen auswirken. Das lyotrope Phasenverhalten der neuen Amphiphile in geeigneten Lösungsmitteln (Wasser, Formamid) ist mit entsprechenden Methoden zu charakterisieren (Polarisationsmikroskopie, Röntgenstreuung) und Phasendiagramme zu erstellen.
- Der Ursprung der Direktorneigung in lyotropen SmC\* Phasen soll durch polarisierte Raman-Spektroskopie geklärt werden.

- Die langreichweitige Korrelation der Direktorieigung soll durch vergleichende Messungen mit deuteriertem sowie nicht-deuteriertem Formamid als Solvens der lyotropen Phase untersucht werden.
- Die Phasenumwandlung der lyotropen SmC\* Phase in die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase soll sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig durch Röntgen- und Tiltwinkelmessungen untersucht und diese beiden Umwandlungswege miteinander verglichen werden.

## 3 Experimentelle Methoden und Substanzen

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung verwendeten experimentellen Methoden erläutert. Anschließend werden die verwendeten Substanzen vorgestellt sowie die Herstellung der lyotropen Proben beschrieben.

### 3.1 Differentialkalorimetrie

Die registrierende Differentialkalorimetrie (DSC, engl.: *differential scanning calorimetry*), auch Wärmeflusskalorimetrie genannt, ist eine gängige Methode zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und Umwandlungsenthalpien von Flüssigkristallen [50].

Die DSC-Messungen in dieser Arbeit wurden von Gabriele Bräuning (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) an dem Kalorimeter DSC 8000 der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Für die Messungen wurde jeweils 2 bis 5 mg der Substanz in einen Aluminiumtiegel eingewogen und mithilfe der dafür vorgesehenen Vorrichtung mit einem Aluminiumdeckel durch Pressen dicht verschlossen. Als Referenz diente jeweils ein leerer Tiegel bekannten Gewichts. Die Probe und die Referenz werden im Gerät in zwei separate Öfen mit jeweils eigenen Temperaturfühlern eingesetzt. Beide Tiegel werden mit einer konstanten Temperaturrate geheizt und gekühlt. Kommt es nun zu einem Phasenübergang und damit zu einer Temperaturdifferenz, wird dies durch eine Änderung in der Heizleistung ausgeglichen. Die Heizleistung wird temperaturabhängig aufgezeichnet. Sie entspricht dem Wärmefluss. Durch die Verwendung einer konstanten Temperaturrate ist es anschließend möglich den Wärmefluss gegen die Temperatur in einem sogenannten Thermogramm aufzutragen.

Bei endothermen Phasenumwandlungen, wie beispielweise dem Übergang von der kristallinen Phase in eine flüssigkristalline Phase, muss die Heizleistung im Ofen mit Substanztiegel bedingt durch die benötigte Energie erhöht werden, um die Temperaturdifferenz zum Referenztiegel auszugleichen. Das entsprechende Gegenteil kommt bei exothermen Umwandlungen, wie z.B. einer Kristallisation, zum Tragen.

Im Thermogramm kann prinzipiell ebenfalls zwischen Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung unterschieden werden. Ist die Umwandlung erster Ordnung so wird ein scharfes, klar sichtbares Maximum beobachtet. Phasenübergänge zweiter Ordnung sollten durch eine Stufe zu erkennen sein. Diese kommt durch eine Unstetigkeit der Wärmekapazität zustande. Praktisch ist diese Stufe im Thermogramm jedoch kaum oder gar nicht zu erkennen. Somit ist in diesem Fall eine Bestimmung der Umwandlungstemperatur und -enthalpie meist nicht möglich.

## 3.2 Polarisationsmikroskopie

Die älteste und eine der wichtigsten Methoden die charakteristischen Texturen der flüssigkristallinen Phasen sowie die Phasenübergänge zu bestimmen, ist die Polarisationsmikroskopie. Hierbei wird sich die Eigenschaft der optischen Doppelbrechung der flüssigkristallinen Phasen zu Nutze gemacht. Die Phasenübergänge werden temperaturabhängig durch Untersuchung der Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bestimmt. Charakteristische Texturen und Defekte, welche sich am Phasenübergang ändern, lassen Rückschlüsse auf die beobachtete flüssigkristalline Phase zu.

### 3.2.1 Grundlagen

Wie bereits erwähnt sind Flüssigkristalle optisch anisotrop und damit doppelbrechend. Die meisten Flüssigkristallphasen wie beispielsweise die nematische oder die SmA Phase sind optisch positiv. Dies bedeutet, dass der Hauptbrechungsindex parallel zur optischen Achse  $n_{\parallel}$  größer ist als jener senkrecht dazu. Es gilt also  $n_{\parallel} > n_{\perp}$ . Für optisch negative Materialien z. B. N\* Phasen, gilt das Gegenteil. Dies kann mithilfe eines sogenannten Indexellipsoids, auch Indikatrix genannt, beschrieben werden (Literatur für dieses Kapitel bspw. in [22]). Uniaxiale Phasen besitzen zwei Brechungsindizes und eine optische Achse. Entlang der optischen Achse tritt keine Doppelbrechung auf. Es existieren auch biaxiale Phasen mit drei Brechungsindizes und zwei optischen Achsen. Dies betrifft flüssigkristalline Phasen ohne  $C_{\infty}$  Symmetrie, wie es in geneigten smektischen Phasen, beispielsweise der SmC Phase, der Fall ist. Da die optische Biaxialität in Flüssigkristallphasen im Allgemeinen nur sehr schwach ausgeprägt ist und sich in der Größenordnung  $10^{-3}$  bewegt, kann sie vernachlässigt werden [51,52].



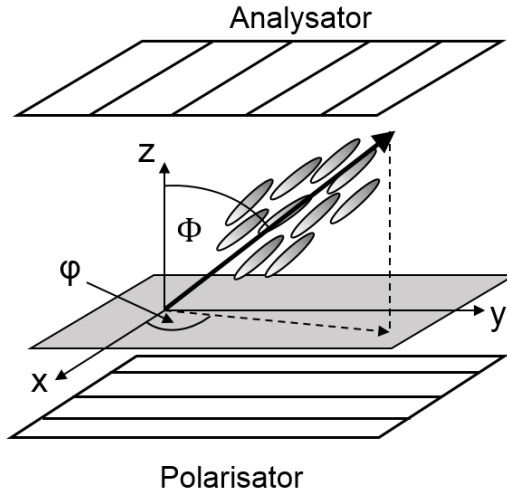


Abbildung 13: Doppelbrechende Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die optische Achse schließt mit der Ausbreitungsrichtung des Lichts den Winkel  $\Phi$  ein. Der Winkel  $\varphi$  befindet sich zwischen der Durchlassachse des Analysators und der Projektion der optischen Achse auf die Probenebene. Nach [22].

In Abbildung 13 ist eine doppelbrechende Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren gezeigt. Trifft das durch den Polarisator linear polarisiertes Licht auf die doppelbrechende Probe so wird es in zwei Komponenten aufgeteilt. Einer der Strahlen folgt dem Snelliusschen Brechungsgesetz und wird ordentlicher Strahl genannt. Der andere Strahl folgt diesem Gesetz nicht und wird als außerordentlicher Strahl bezeichnet. Beide sind senkrecht zueinander polarisiert und besitzen unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen. Durch die optische Anisotropie des Materials bewegen sich die Strahlen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch das Medium, da sie unterschiedliche Brechungsindizes erfahren. Dieses Verhalten führt zu der Phasendifferenz  $\delta$ :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d_z \quad (7)$$

mit  $\lambda$  als Wellenlänge im Vakuum und  $d$  die Dicke der Probe bzw. der Zelle. Dem ordentlich gebrochenen Strahl wird der Brechungsindex  $n_o$  und dem außerordentlichen Strahl der Brechungsindex  $n_e$  zugeordnet.

Die Brechungsindizes  $n_o$  und  $n_e$  sind mit  $n_{\parallel}$  und  $n_{\perp}$  wie folgt verknüpft:

$$n_o = n_{\perp} \quad (8)$$

und

$$n_e = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \Phi + n_{\perp}^2 \sin^2 \Phi}}, \quad (9)$$

wobei der Winkel zwischen der optischen Achse und der Ausbreitungsrichtung des Lichts  $\Phi$  ist (Abbildung 13).

Durch die entstandene Phasendifferenz wird das eingestrahlte linear polarisierte Licht durch die Doppelbrechung im Material zu elliptisch polarisiertem Licht, von dem nur ein Teil den um  $90^\circ$  zum Polarisator versetzten Analysator passieren kann. Die Probe erscheint dann hell. Die Intensität des transmittierten Lichts  $I$  ist gegeben durch

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\delta}{2}. \quad (10)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität des linear polarisierten Lichts vor der Probe und  $\varphi$ , wie in Abbildung 13 gezeigt, der Winkel zwischen der Durchlassachse des Analysators und der Projektion der optischen Achse auf die Probenebene. Der letzte Term aus Gleichung (10) ist für die (meist) farbenfrohen Texturen der flüssigkristallinen Phasen verantwortlich [53]. Der vordere Teil der Gleichung  $\sin^2 2\varphi$  hingegen gibt an, wie sich die Intensität des transmittierten Lichts bei Drehung der doppelbrechenden Probe zwischen Polarisator und gekreuztem Analysator ändert.

Befindet sich eine einheitlich homeotrop orientierte uniaxiale Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren so befindet sich die optische Achse parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Es ergibt sich der Winkel  $\Phi = 0^\circ$ . Damit erhält man mithilfe von Gleichung (8) und (9)  $n_e = n_o$  und damit  $\delta = 0$  für die Phasendifferenz. Daraus ergibt sich für die Intensität des transmittierten Lichts in Gleichung (10)  $I = 0$ . Die Probe erscheint also dunkel. Befindet sich eine einheitlich planar orientierte uniaxiale Phase zwischen gekreuzten Polfiltern, also  $\Phi = 90^\circ$ , so gilt nicht nur  $n_o = n_{\perp}$  sondern auch  $n_e = n_{\parallel}$ , da die Ausbreitungsrichtung des Lichts senkrecht zur optischen Achse verläuft.

Die transmittierte Lichtintensität ändert sich, wie bereits erwähnt, mit  $\sin^2 2\varphi$  also durch Rotation der Probe zwischen festen gekreuzten Polfiltern. Die transmittierte Lichtintensität ist damit für  $\varphi = 45^\circ$  maximal und für  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  bzw.  $\varphi = n\pi/2$  minimal. Die Probe erscheint immer dann dunkel, wenn die optische Achse bei Rotation entweder parallel zur Durchlassachse des Polarisators oder des Analysators verläuft.

### 3.2.2 Texturen von Flüssigkristallen

Generell können flüssigkristalline Phasen in einem System entweder thermodynamisch stabil im Heizen sowie im Kühlen auftreten und werden dann als enantiotrop bezeichnet. Oder sie treten nur im Kühlen auf, sind dadurch nicht thermodynamisch stabil und werden als monotrop bezeichnet.

Wird ausgehend von der kristallinen Phase erhitzt, kommt es am Schmelzpunkt zum Übergang in den flüssigkristallinen Aggregatzustand. Der Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase wird als Klärpunkt bezeichnet. Die Phasenübergänge werden temperaturabhängig durch Untersuchung der Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bestimmt. Charakteristische Texturen und Defekte ändern sich am Phasenübergang und lassen Rückschlüsse auf die beobachtete flüssigkristalline Phase zu.

#### **Texturen der cholesterischen (N\*) Phase**

Während die achirale nematische Phase zwischen zwei Glasplatten eine Schlierentextur mit  $\pm 1/2$  und  $\pm 1$  Singularitäten ausbildet [54–56], kommt es in der cholesterischen Phase bedingt durch die Chiralität der Phase zu einer helikale Überstruktur, die Auswirkungen auf die Texturen der Phase hat. Durch unterschiedliche Anordnungen der Helixachse kommt es zu unterschiedlichen Texturen. Verläuft die Helixachse parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts und senkrecht zu den Glasplatten, so kommt es zur Ausbildung von sogenannten *oily streaks* (Abbildung 14 rechts), die erstmals von Lehmann als “ölige Streifen“ bezeichnet wurden [57]. Diese sind Defektstrukturen, welche eine andere Anordnung besitzt wie der einheitlich orientierte Teil der Probe. Die Struktur solcher öliger Streifen ist kompliziert und hängt von der Elastizität und dem Verhalten der Phase an den Oberflächen ab [58,59]. Ein interessantes optisches Phänomen, welches in dieser Geometrie durch die helikale Überstruktur auftritt, ist die Selektivreflexion. Hierbei wird zirkularpolarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge und Händigkeit reflektiert. Befindet sich die Ganghöhe der Überstruktur im Bereich des sichtbaren Lichts, so kann dieses Phänomen mit dem bloßen Auge beobachtet werden. Unter dem Mikroskop ist dann an den Stellen zwischen den öligen Streifen die Komplementärfarbe des reflektierten Lichts erkennbar. Das Phänomen der Selektivreflexion kann in der Natur bei manchen Käfern beobachtet werden, die dadurch in unterschiedlichen Farben schimmern [60,61].

Ist die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren nun so orientiert, dass die Helixachse parallel zur Oberfläche verläuft und damit senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts, kommt es zur Ausbildung einer *fingerprint* (engl. für Fingerabdruck) Textur (Abbildung 14 links). Durch die helikale Präzession des lokalen Direktors, ändert sich die Doppelbrechung sukzessive und es kommt zur Ausbildung eines periodischen Streifenmusters mit abwechselnden hellen und dunklen Linien. Da der Direktor  $\mathbf{n}$  invariant bezüglich der Vertauschung des Vorzeichens ist, entspricht der Abstand zwischen zwei dunklen Linien  $p/2$ . Bei einer sehr geringen Ganghöhe kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Fächertextur, ähnlich zu der in SmA Phasen beobachteten Fächertextur. Diese cholesterische Fächertextur wurde erstmals von Friedel beschrieben [62].

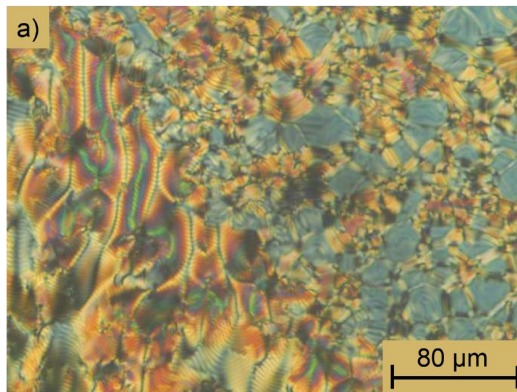


Abbildung 14: Die  $N^*$  Phase bei  $74^\circ\text{C}$  im lyotropen System von **G10** mit 1 wt% Formamid. Links ist die *fingerprint* Textur mit einer helikalen Ganghöhe im  $\mu\text{m}$ -Bereich und rechts die *oily streak* Textur. Aus [20] mit der Genehmigung von Springer Nature. Copyright 2016, Springer International Publishing Switzerland..

### Texturen der lamellaren $\alpha^*$ bzw. der SmA\* Phase

Die Chiralität besitzt im Gegensatz zu anderen Phasen keinen Einfluss auf die Struktur der orthogonalen SmA\* Phase. Die Chiralität kommt, wie bereits erwähnt, nur bei elektro-optischen Untersuchungen zum Tragen [24]. Dies gilt nicht nur im thermotropen Fall sondern auch, wie 2018 bewiesen werden konnte, im lyotropen Fall für die lamellare  $\alpha$  Phase [25]. In der Betrachtung der Phasenübergänge muss demnach keine Unterscheidung zwischen chiraler oder nicht-chiraler Phase getroffen werden.

Die SmA\* und auch die lamellare  $\alpha^*$  Phase bilden in planarer Anordnung, wenn sie direkt unterhalb der isotropen Phase liegt, zunächst länglich geformte Flüssigkristallkeime, die als

smektische *bâtonnets* (franz. für Stäbchen) bezeichnet werden [63]. Diese wachsen zu einer Fächertextur (Abbildung 15a) zusammen, welche die am häufigsten auftretende SmA\* Textur darstellt. Ist der Direktor senkrecht zu den Oberflächen ausgerichtet, erscheint die Textur der SmA\* Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren dunkel. Diese Anordnung wird auch als homeotrop bezeichnet. Ist die Anordnung nicht perfekt homeotrop, so kommt es wie in der cholesterischen Phase zur Ausbildung von *oily streaks* (Abbildung 15b). In der lamellaren  $\alpha^*$  Phase wird für gewöhnlich fast ausschließlich die in thermotropen SmA Phase selten auftretende *oily streaks* Textur beobachtet.

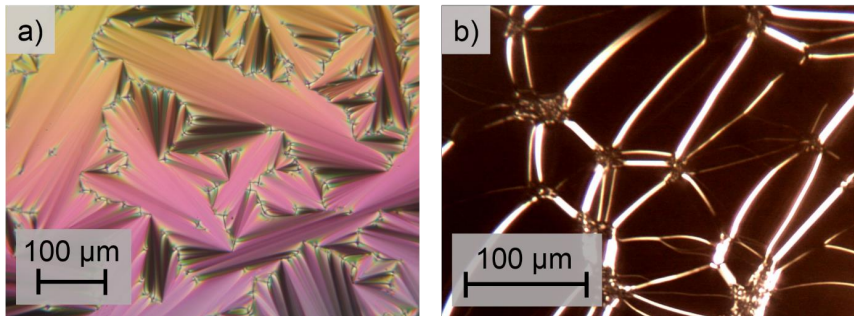


Abbildung 15: Texturen der SmA\* bzw. der lamellaren  $\alpha^*$  Phase. a) Fächertextur des thermotropen Flüssigkristalls **1F6B** bei 111°C und b) die Ausbildung von *oily streaks* in der 25.3 wt% Formamid Mischung mit **G10** bei 58.2°C.

### Texturen der lyotropen SmC\* bzw. SmC\* Phase

Beim Phasenübergang von der SmA\* in die SmC\* Phase bzw. von der lamellaren  $\alpha^*$  in die lyo-SmC\* Phase kommt es durch die Neigung der Mesogene zu einer gebrochenen Fächertextur (Abbildung 15a) [20,22]. Diese tritt in planarer Orientierung auf, wenn die Hellixbildung durch eine zu geringe Probendicke gestört oder unterdrückt wird (Probendicke  $\approx p$ ).

In sehr dünnen Proben sind, wie in Abschnitt 1.3 gezeigt, nur zwei mögliche Direktorneigungen möglich. Dadurch sind Domänen der zwei entgegengesetzten Neigungsrichtungen beobachtbar [64]. Die Domänentextur der SmC Phase wird in Abschnitt 3.2.3 behandelt. Weiter können hier auch sogenannte Zick-Zack-Defekte (Abbildung 16b) auftreten, welche mit der Schichtschumpfung zusammenhängen [65].

Die Streifentextur der SmC\* Phase kommt durch die helikale Verdrillung zustande. Die *pitch* Linien, welche sich in dicken Zellen mit planarer Orientierung der Mesogene ausbildet, wird ebenfalls separat in Abschnitt 3.2.4 behandelt.

Sind die Schichten nicht senkrecht, sondern parallel zur Glasoberfläche ausgerichtet, kommt es zur Ausbildung einer Schlierentextur (Abbildung 15c) [66]. Diese kommt durch die Biaxialität der Phase zustande. Die auftretenden Singularitäten sind vom  $s = \pm 1$  Typ. Befindet sich die helikale Ganghöhe im Bereich des sichtbaren Lichts, wird in dieser Geometrie Selektivreflexion (Abbildung 15d) beobachtet [29]. Die Streifentextur sowie die Selektivreflexion treten nur in Zusammenhang mit der chiralen Variante der SmC\* Phase auf, alle anderen Texturen werden auch im achiralen Fall beobachtet.

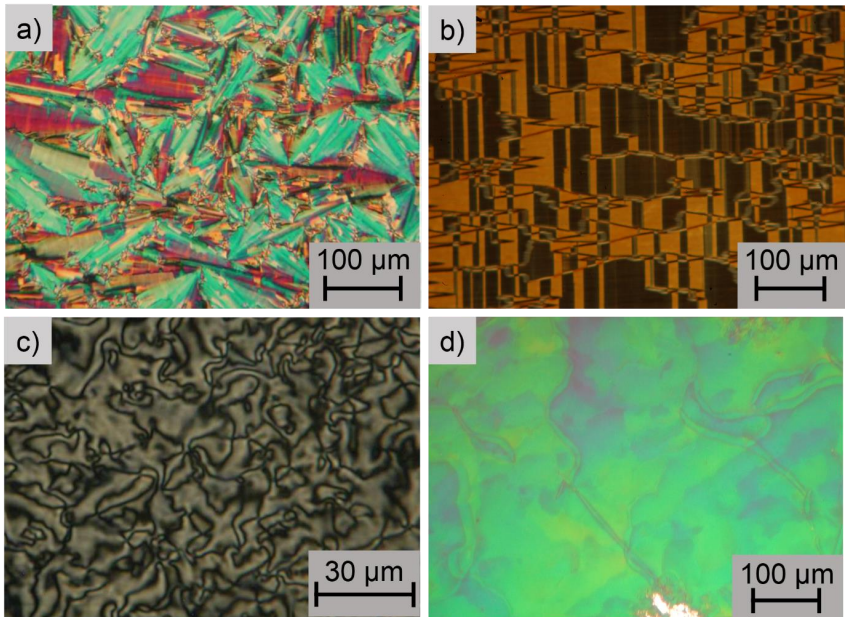


Abbildung 16: Texturen der SmC\* bzw. der lyo-SmC\* Phase. a) Gebrochene Fächertextur der 65 wt% Wasser Mischung mit **G10** bei 47°C. b) Zick-Zack-Defekte des thermotropen Flüssigkristalls **1F6B** in einer oberflächenstabilisierten Probe bei 90°C. c) Schlierentextur der 42 wt% Formamid/**G10** Mischung bei 60°C. d) Selektiv reflektierende Probe des thermotropen Flüssigkristalls **1F6B** bei 72°C. a) und c) aus [20] mit der Genehmigung von Springer Nature. Copyright 2016, Springer International Publishing Switzerland. b) und d) aus [67].

### 3.2.3 Experimentelles: Aperatur und Probenpräparation

Das Polarisationsmikroskop von *Olympus* (BH2), welches für die Charakterisierung der Phasen und zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen verwendet wurde, ist in Abbildung 17 zusammen mit der Temperatursteuerung und dem Dewar für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff gezeigt. Das von der Lampe emittierte weiße Licht wird vom Polarisator linear polarisiert. Dieses trifft senkrecht auf die sich im *Linkam* LTS 350 Heiztisch befindliche Probe. Das transmittierte Licht gelangt im Anschluss durch das Objektiv der gewählten Vergrößerung über den Analysator (A), welcher gegenüber dem Polarisator (P) um  $90^\circ$  gedreht ist, durch die Okulare und schließlich ins Auge des Betrachters oder mithilfe des Strahlteilers in die aufgesetzte Kamera (Firma *Olympus*). Befindet sich zwischen Polarisator und Analysator eine optisch isotrope Probe, so erscheint diese dunkel, da sich, wie bereits erwähnt, nichts am Polarisationszustand des Lichts ändert. Ist die Probe hingegen optisch anisotrop kommt es durch die damit einhergehende Doppelbrechung, also der Richtungsabhängigkeit des Brechungsindizes, zu elliptisch polarisiertem Licht. Der Teil des Lichts, welcher parallel zur Durchlassachse des zweiten Polarisators schwingt, kann diesen passieren und die Probe erscheint hell.

Bei flüssigkristallinen Proben, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, tritt letzterer Fall auf. Dadurch können die oben beschriebenen charakteristischen Texturen der einzelnen Flüssigkristallphasen beobachtet werden. Diese kommen durch die Ausrichtung der optischen Achse, der charakteristische Defekte und auch durch die Probendicke zu Stande. Texturfotos wurden mithilfe der aufgesetzten Digitalkamera von *Olympus* aufgenommen. Phasenübergänge wurden durch automatische Bilderreihen mit der *ScopeTek* DCM500 Laptopkamera, welche durch die entsprechende Software gesteuert wurde, bestimmt. Die verwendeten Heiz- und Kühlraten betragen  $0.2 \text{ K/min}$ .

Die lyotropen Flüssigkristallproben werden für polarisationsmikroskopische Untersuchungen üblicherweise zwischen zwei unbehandelte Glasplatten gegeben. Hierfür wird das Glas eines Objektträgers in ein größeres sowie ein kleineres Stück geschnitten und gebrochen. Anschließend wird die vorbereitete Probe zwischen die Glasplatten gegeben und wie in Abbildung 18 gezeigt mit einer Federklemme auf einem Aluminiumblock fixiert. Um die Evaporation des Lösemittels zu verhindern und um damit einen konstanten Lösemittelgehalt während der Untersuchungen zu gewährleisten, wird an zwei Seiten UV-Kleber (*Norland Optical Adhesive 61*, Firma *Norland Products*) gegeben. Nachdem der Kleber die Substanz

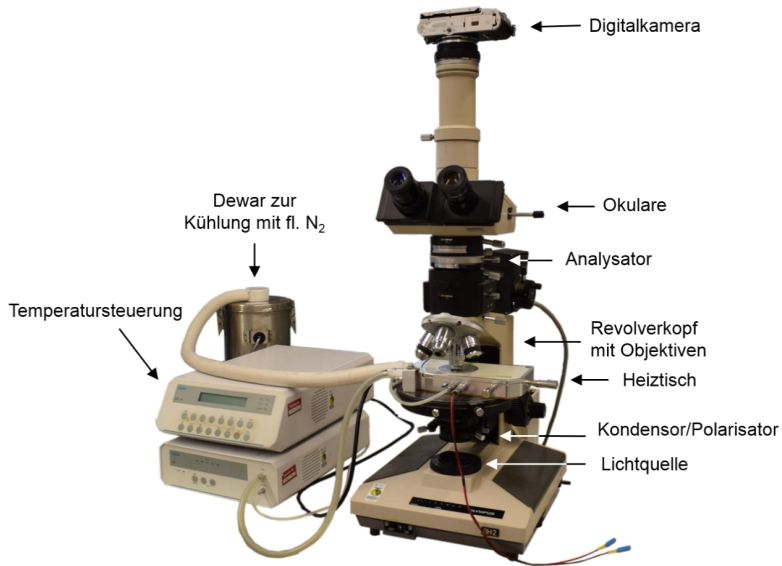


Abbildung 17: Verwendetes Polarisationsmikroskop *Olympus BH2* mit *Linkam LTS 350* Heiztisch, Temperatursteuerung und Dewar für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Gekennzeichnet sind die wichtigsten Komponenten.

umgeschlossen hat, wird der Aluminiumblock unter die UV-Lampe gestellt und mindestens eine Stunde lang gehärtet. Anschließend kann die fertig präparierte Probe unter dem Polarisationsmikroskop untersucht werden. Zwischen den Glasplatten orientieren sich die flüssigkristallinen Proben meist homeotrop, also mit der Längsachse parallel zum Lichtweg. Ist eine planare Orientierung der Probe gewünscht so werden mit Polyimid beschichtete Zellen aufgebrochen und identisch verfahren wie im Fall der unbehandelten Glasplatten.

Bevor jedoch Phasenübergänge bestimmt wurden, wurden sogenannte schematische Phasendiagramme untersucht, um einen groben Überblick über die Phasen im jeweiligen Amphiphil/Lösemittel System zu erhalten. Hierfür wurde das Amphiphil zwischen zwei Glasplatten gebracht und von drei Seiten mit UV-Kleber umgeben. In die offene Seite wurde das Lösemittel gegeben und auch diese Seite mit UV-Kleber abgedichtet und ausgehärtet. Damit wird ein Lösemittelgradient von der Reinsubstanz bis zum reinen Lösemittel hin erzeugt. Durch diesen Gradienten ist es möglich die von dem System gebildeten Phasen bei



unterschiedlicher Konzentration und Temperatur zu im Polarisationsmikroskop zu betrachten und ein grobes schematisches Phasendiagramm zu erstellen.

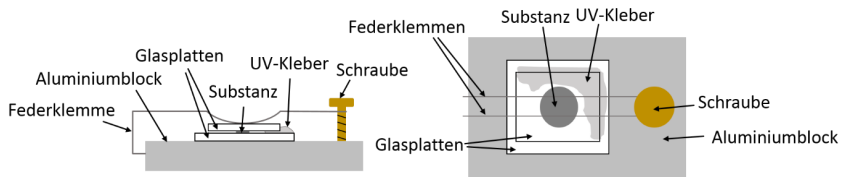


Abbildung 18: Die Seiten- und Draufsicht des Aluminiumblocks mit Federklemme und Schraube zum Herstellen dünner mit UV-Kleber abgedichtete Proben für polarisationsmikroskopische Untersuchungen.

### 3.2.4 Experimentelles: Messung des Direktorneigungswinkels

In Abbildung 19 wird der Aufbau und das Abdichten einer oberflächenstabilisierten Zelle zur Bestimmung des optischen Tiltwinkels dargestellt. Die verwendeten SSFLC Zellen (AWAT, Polen) besitzen eine Dicke von  $1.6 \mu\text{m}$ . In Abbildung 19a ist die Seitenansicht einer Zelle gezeigt. Auf den Glasplatten ist jeweils eine Schicht ITO (engl. *indium tin oxide*) aufgebracht. Auf dieser befindet sich die geriebene Beschichtung, in diesem Fall Nylon 6.6. Die beiden Platten besitzen einen durch Spacerkugeln definierten Abstand zueinander. Um die Zelle für lyotrope Systeme verwenden zu können, wurde diese abgedichtet. Dazu wurde, wie in Abbildung 19b gezeigt, die Zelle senkrecht an einer Stativklammer befestigt und seitlich mit UV-Kleber (Norland Optical Adhesive 61, Firma *Norland Products*) bestrichen, der sich außerhalb der Spacer verteilt und anschließend mittels einer UV-Lampe ausgehärtet wird. Die beidseitig abgedichtete Zelle ist in Abbildung 19c gezeigt und kann anschließend zum Befüllen mithilfe eines Schrumpf- und Gummischlauchs mittels Heißluftföhn an einer Spritze befestigt werden (Abbildung 19d). Zum Befüllen wird die Zelle bis kurz vor dem Schrumpfschlauch auf die Kofler Heizbank (Typ WME) gehalten. Eine weitere Person gibt eine kleine Menge der Substanz mit dem Spatel vor die Öffnung und sobald die Substanz isotrop ist, kann diese mithilfe des Unterdrucks durch die Spritze in die Zelle gezogen werden. Anschließend wird die Einsaugstelle sofort gereinigt und die Zelle an den beiden noch offenen Seiten mit gerade so viel UV-Kleber abgedichtet, sodass die Zelle noch plan aufgelegt werden kann.

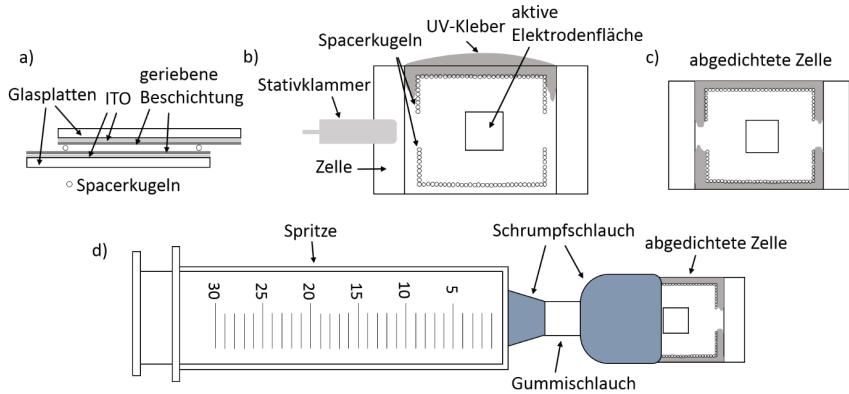


Abbildung 19: a) Die Seitenansicht einer oberflächenstabilisierenden Zelle wie sie für die Messung des optischen Tiltwinkels verwendet wurde. Dazu wurde, wie in b) gezeigt, die Zelle senkrecht an einem Stativ mittels Klammer befestigt und seitlich mit UV-Kleber bestrichen, der sich außerhalb der Spacer verteilt und anschließend mittels einer UV-Lampe aushärtet. Die abgedichtete Zelle ist in c) gezeigt und kann anschließend zum Befüllen wie in d) gezeigt mittels Schrumpf- und Gummischlauch an eine Spritze befestigt werden.

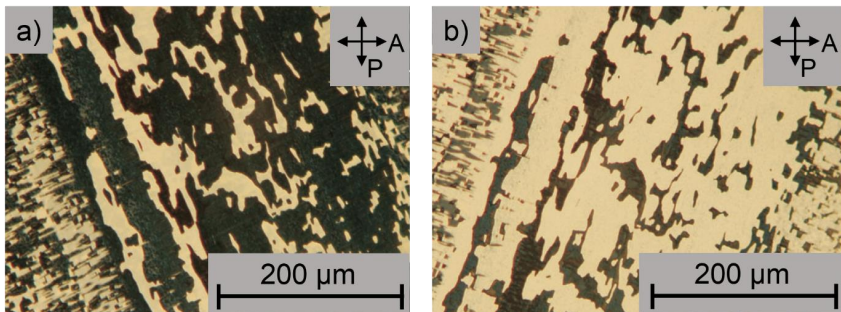


Abbildung 20: Textur der Tiltomänen zwischen gekreuzten Polarisatoren (P, A) in der lyotropen  $SmC^*$  Phase der 17.4 wt% Formamid Mischung mit dem Amphiphil **G10** in oberflächenstabilisierten 1.6  $\mu m$  dicken Zellen bei 28.8°C. Die Aufnahmen in a) und b) zeigen die Dunkelstellungen von Domänen entgegengesetzter Tiltrichtungen. Mit Genehmigung aus [41]. Copyright 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Für die Messung des Direktortiltwinkels wurde ein *Leica* DMP Polarisationsmikroskop mit einem Heitzisch von *Instec* (TS62) verwendet. Die Zelle wurde in die isotrope Phase geheizt und mit einer Rate von 0.2 K/min in die lamellare  $\alpha^*$  Phase gekühlt, um eine planare und gut orientierte Probe zu erhalten. Bei der Phasenumwandlung in die lyo-SmC\* Phase, kommt es in oberflächenstabilisierenden Zellen zur Ausbildung von Domänen mit zwei unterschiedlichen Neigungsrichtungen des Direktors (s. Kapitel 1.2 Abbildung 7). Diese Domänentextur ist in Abbildung 20 gezeigt. Mithilfe des Drehtisches wird eine der Domänen in maximale Dunkelstellung gebracht und der Winkel notiert. Anschließend wurden die Domänen mit der gegensätzlichen Tiltrichtung in Dunkelstellung gebracht und hier ebenfalls der Winkel notiert. Dies wurde für beide Domänen jeweils dreimal wiederholt, um den Fehler der Messung möglichst gering zu halten. Der optische Direktortiltwinkel der lyotropen SmC\* analogen Phase ergibt sich nun aus der Hälfte der Differenz der abgelesenen Winkel der unterschiedlichen Domänen.

### 3.2.5 Experimentelles: Messung der helikalen Ganghöhe

In dieser Arbeit wurde die ‘direkte’ Methode zur Messung der helikalen Ganghöhe verwendet [68]. Hierbei kann sich in einer Probe ausreichender Dicke, in welcher die Helixachse parallel zu den Glasplatten verläuft, durch die Präzession des lokalen Direktors die Streifentextur ausbilden. Bedingt durch diese Präzession entstehen Disklinationslinien [69–71]. Diese entstehen dadurch, dass sich die periodische Helixstruktur in der Mitte der Probe ausbildet, die Mesogene sich jedoch an den Oberflächen planar anordnen. In Abbildung 21a ist dies schematisch für antiparallel geriebene Oberflächen gezeichnet, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Distanz zweier Disklinationslinien in der Nähe der oberen Glasplatte entspricht direkt dem Wert der helikalen Ganghöhe. Die Distanz zweier Disklinationslinien am oberen und am unteren Ende beträgt  $p/2$ . Um herauszufinden, ob in der Textur unter dem Polarisationsmikroskop nun  $p$  oder  $p/2$  für die Distanz zweier Streifen gilt, kann die Probe leicht aus dem Fokus gebracht werden. Wird jede zweite Linie unscharf so gilt  $p/2$ . Ist der Fokus so gewählt, dass nur noch die Disklinationslinien an der oberen Glasplatte erkennbar sind, gilt  $p$  für die Distanz zweier Linien.

Um die helikale Ganghöhe bestimmen zu können, muss eine ungestörte Ausbildung der Helix vorausgesetzt sein. Als Voraussetzung für diesen Fall muss die Dicke der planar orientierten Probe laut Literatur mindestens das 5-fache der helikalen Ganghöhe [68] oder 200  $\mu\text{m}$  [48] betragen. In zu dünnen Proben kommt es entweder teilweise zu einem Abwickeln der Helix oder zu einer kompletten Unterdrückung der Helixstruktur (s. Abschnitt 3.2.3). Für die

Bestimmung der Ganghöhe wurden mit Polyimid beschichtete und antiparallel geriebene Zellen (AWAT, Polen) aufgebrochen und wie in Abbildung 18 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass hier für eine kontrollierte Probendicke 250  $\mu\text{m}$  Spacer aus Kaptonfolie (2 x 125  $\mu\text{m}$  übereinandergelegt) an zwei Stellen zwischen die Zellplatten mit eingeschlossen wurden. Nach der Aushärtung des UV-Klebers wurde die Zelle unter dem Polarisationsmikroskop in die isotrope Phase geheizt und mit einer Rate von 0.1 K/min in die lamellare  $\alpha^*$  Phase abgekühlt. Mit derselben Rate wurde in die lyo-SmC\* Phase gekühlt und auch jede weitere Temperatur angefahren. Die Temperatur wurde zum Einstellen der Temperatur in der Probe und der Helix für 10 min gehalten und anschließend Bilder mit der an den Laptop angeschlossenen Kamera (*ScopeTek DCM500*) gemacht, welche mithilfe des Programms *ImageJ* ausgewertet wurden. Hierbei konnte ein periodisches Farbprofil (bzw. Graustufenprofil) einer ausgewählten Rechtecksfläche erhalten werden. Ist die Beziehung zwischen der Distanz in Pixel und der Distanz in  $\mu\text{m}$  bekannt, kann die helikale Ganghöhe aus der Distanz der Hochpunkte oder der Tiefpunkte ermittelt werden.

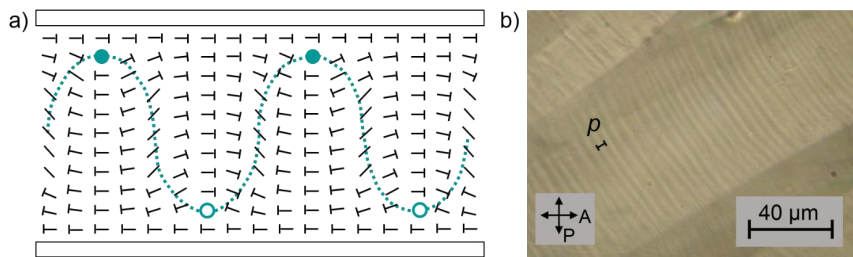


Abbildung 21: a) Querschnitt einer Zelle mit antiparallel geriebenen Oberflächen. Der lokale Direktor ist T-förmig dargestellt. Die gefüllten und die offenen Kreise stellen den Querschnitt der  $+2\pi$  und  $-2\pi$  Disklinationen dar. Die gestrichelte Kurve gibt an, an welchen Stellen der Direktor in der Querschnittebene liegt. b) Streifentextur der lyotropen SmC\* Phase in der 22.7 wt% Formamid/G10 Mischung bei 11.6°C. Teil a) nach [69].

### 3.3 Röntgenstreuung

Röntgenstreuung (oder auch Röntgenbeugung genannt<sup>3</sup>) ist eine sehr häufig verwendete Methode, um Kristall- oder auch Flüssigkristallstrukturen aufzuklären [72]. Die hiermit untersuchbaren Strukturen liegen in der Größenordnung von 0.1 nm bis ungefähr 100 nm.

#### 3.3.1 Grundlagen

Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  auf die zu untersuchende Probe, wie es in Abbildung 22 dargestellt ist, wird dieser an den Elektronen der Atome in einem Winkel von  $2\theta_{\text{diff}}$  elastisch gestreut. Die Beträge des Wellenvektors  $\mathbf{k}_0$  des einfallenden Primärstrahls und die des gestreuten Strahls  $\mathbf{k}_s$  sind aufgrund der elastischen Streuung gleichzusetzen:

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_s| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (11)$$

Wie auch in Abbildung 22b der Abbildung zu sehen ist, ist die Differenz der beiden Wellenvektoren gleich dem Streuvektor  $\mathbf{q}$ :

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_{\text{diff}}). \quad (12)$$

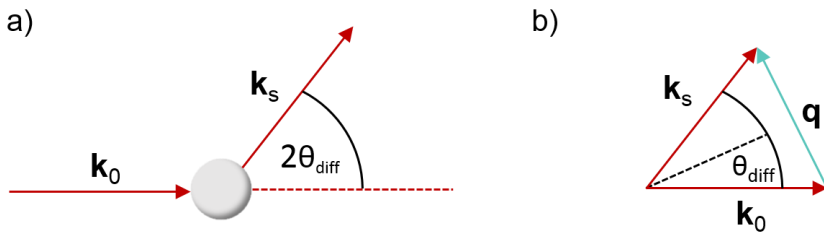


Abbildung 22: In a) trifft der einfallende Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  auf die Probe und wird in einem Winkel von  $2\theta_{\text{diff}}$  gestreut. In b) ist die Differenz der Wellenvektoren zwischen dem einfallenden Strahl  $\mathbf{k}_0$  und dem gestreuten Strahl  $\mathbf{k}_s$  und der sich daraus ergebende Streuvektor  $\mathbf{q}$  dargestellt.

<sup>3</sup> Beide Begriffe werden im Bereich der Flüssigkristalle oft gleichbedeutend verwendet.

Die Intensität  $I(\mathbf{q})$  des gestreuten Strahls ist proportional zu

$$I(\mathbf{q}) \propto N f^2 S(\mathbf{q}) \quad (13)$$

wobei hier  $N$  die Anzahl der Moleküle darstellt, die mit dem Primärstrahl interagieren,  $f$  der Molekülformfaktor und  $S(\mathbf{q})$  der Strukturfaktor ist. Der Molekülformfaktor beschreibt die Interferenzen innerhalb eines Moleküls wohingegen der Strukturfaktor die Interferenzen zwischen den Molekülen beschreibt. Letztere werden durch die Fourier-Transformation der Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  erhalten:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \int_V g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 1 + F[g(\mathbf{r})] \quad (14)$$

Die Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  gibt an wie häufig der Abstand  $\mathbf{r}$  zwischen den Molekülen innerhalb des Streuvolumens  $V$  auftritt. Sie hängt davon ab wie stark die Nah- und Fernordnung eines Materials ausgeprägt ist. In einem idealen Kristall tritt durch die Periodizität der Teilchenvorkommen eine Positionsfernordnung auf. Die Dichte der Teilchenzahl ist bei den Abständen  $r = d, 2d, 3d$ , usw. erhöht, was zu  $\delta$ -Funktionen in  $g(\mathbf{r})$  führt. Nach der Fourier-Transformation der Paarkorrelationsfunktion zeigt der Strukturfaktor mehrere Ordnungen  $n$  der  $\delta$ -Funktion bei:

$$\mathbf{q} = \frac{2n\pi}{d} \quad (15)$$

Aus Gleichung (12) und (15) ergibt sich die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz [73]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_{\text{diff}}). \quad (16)$$

Im Allgemeinen wird je nach untersuchtem Winkelbereich zwischen Röntgenweitwinkelstreuung (*engl.*: wide angle X-ray scattering, WAXS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (*engl.*: small angle X-ray scattering, SAXS) unterschieden. Beugungswinkel von  $\theta_{\text{diff}} < 4.5^\circ$  werden dem Kleinwinkelbereich zugeordnet, welcher üblicherweise für die Messung der lamellaren Gitterkonstante  $d$  herangezogen wird. Alle Beugungswinkel für die  $\theta_{\text{diff}} > 4.5^\circ$  gelten werden dem Weitwinkelbereich zugeordnet. Alle Röntgenmessungen im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden im Kleinwinkelbereich durchgeführt.

### 3.3.2 Röntgenstreuung an lamellaren Phasen

Bevor auf experimentelle Details des Röntgendiffraktometers und der Röntgenmessungen dieser Arbeit eingegangen wird, soll nun Allgemeines zur Röntgenbeugung an Flüssigkristallen erläutert werden.

In Abbildung 23 ist eine schematische Zeichnung einer Röntgenmessung an einer flüssigkristallinen Phase gezeigt. Als Beispiel dient hier eine Monodomäne der SmA Phase. Trifft der punktförmige Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  auf die Probe, wird er zu einem Teil gebeugt. Hierdurch entsteht ein zweidimensionales zentrosymmetrisches Röntgenbeugungsbild. Im Kleinwinkelbereich entstehen intensive punktförmige Reflexe. Diese beruhen auf der langreichweitigen Translationsordnung also der periodischen Anordnung der Moleküle in Schichten und wird daher auch Schichtreflex genannt. Durch Anwendung der Bragg'schen Gleichung kann hieraus die smektische Schichtdicke  $d_A$  (für den Fall einer SmA Phase) bzw. für die lamellare Phase in lyotropen Systemen die lamellare Gitterkonstante  $d$  bestimmt werden. Bei einer hohen Translationsordnung können auch höhere Ordnungen des Schichtreflexes

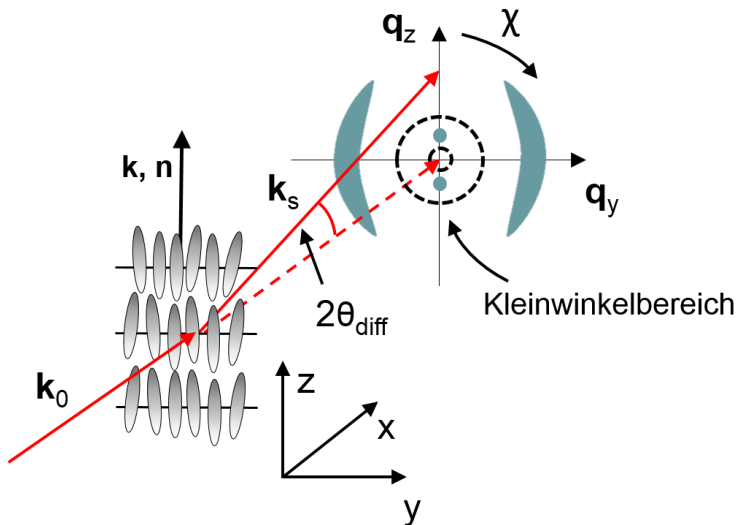


Abbildung 23: Schematische Zeichnung der Röntgenstreuung an einem Flüssigkristall, in diesem Beispiel einer SmA Phase. Der Röntgenstrahl  $\mathbf{k}_0$  wird durch die Probe zum Teil gebeugt wodurch ein 2D-Röntgenbeugungsbild entsteht. Die intensive punktförmigen Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich kommen durch langreichweitige 1D Positionsfernordnung zustande. Die sichelförmige diffuse Streuung im Weitwinkelbereich rühren der flüssigkeits-ähnliche Nahordnung innerhalb der Schichten her.

beobachtet werden. Im Weitwinkelbereich tritt diffuse sichelförmige Streuung auf. Diese rühren von der flüssigkeitsähnlichen Nahordnung der Moleküle innerhalb der Schichten her. Durch die Integration des Weitwinkelbereichs entlang des Azimutwinkels  $\chi$  können Informationen über die Orientierungsfernordnung gewonnen werden [74].

### 3.3.3 Experimentelles

Für die Röntgenkleinwinkelmessungen in dieser Arbeit wurde das SAXSess System der Firma *Anton Paar* [75] verwendet. Die Cu-  $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.15418$  nm) wird durch den ISO-DEBYEFLEX 3003 Röntgenerators (Firma *GE Inspection Technologies GmbH*) mit Kupferanode erzeugt. Die Röntgenröhre wird mit einer Spannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 50 mA bzw. 40 mA (zu einem späteren Zeitpunkt wurde so Überhitzung vermieden) betrieben. Als Blende wird ein Schlitzfokus verwendet, da durch diesen sehr kurze Messzeiten verwirklicht werden können. Der Röntgenstrahl wird durch einen Göbelspiegel aufgespalten und monochromatisiert. Anschließend wird die Strahlung durch einen Kollimationsblock geformt und trifft dann auf die Probe. Der ungebeugte Anteil des Strahls wird durch einen Primärstrahlfänger abgeschwächt. Dies ermöglicht die Nullwinkelposition zu bestimmen und den Probe-Detektor-Abstand zu kalibrieren. Der gebeugte und der abgeschwächte ungebeugte Strahl treffen abschließend auf den CCD-Detektor (engl.: *charge-coupled device*, *Princeton Instruments SCX-TE-4300K/2*). Zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit wurde nach einem Detektorwechsel mit einem Mythen2 K Detektor der Firma *DECTRIS* gemessen.

Für die Röntgenmessungen wurden die Proben in Mark Kapillaren der Firma *Hilgenberg* mit einem Durchmesser von 0.7 mm und einer Wanddicke von 0.01 mm gefüllt. Um hierbei Evaporation des Lösemittels und damit eine Konzentrationsänderung zu vermeiden, wurde für die Präparation wie folgt vorgegangen. Die Kapillare wurde am abgeschmolzenen Ende aufgebrochen, gekürzt, sodass diese in ein gepolstertes Behältnis der *Eppendorf MiniSpin Zentrifuge* passte und anschließend mit einem Feuerzeug wieder abgeschmolzen. Der lyotrope Flüssigkristall wurde mit einem Spatel an die Innenseite der Kapillaröffnung platziert und mit Hilfe der Zentrifuge an den Boden der Kapillare befördert. Diese wurde an der Öffnung großzügig gekappt und eng an der Probe abgeschmolzen. Durch das möglichst enge Abschmelzen der Kapillare an der Probe soll während der Messung durch Hitze kein Lösemittel aus der Probe treten. Bei festen Proben wurde die Mischung nach dem Aufbringen an der Kapillare kurz bis zur isotropen Phase erhitzt und umgehend zentrifugiert. Nach dem Abschmelzen wurde die Probe kurz erhitzt um eine luftblasenfreie Mischung zu gewährleisten.



Nach dem Einführen der Probe in den Probenhalter mit Temperatursteuerung (TCS 120) im Bereich von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Gerät evakuiert um die Streuung an Luft als Störfaktor zu umgehen. Die automatisierten Messungen wurden mit der Software *SAXSquant* (Firma Anton Paar) durchgeführt. Nach dem Erreichen der jeweiligen Temperatur wurde 5 min gewartet und über 60 Einzelaufnahmen, welche je nach Signalstärke mit einer Belichtungszeit von 3 s – 15 s gemessen wurden, gemittelt. Die Anpassung der Röntgenmessungen durch eine Lorentzfunktion erfolgte durch die Software *Origin* der Firma *OriginLab*. Die Messungen wurden mit Hilfe des literaturbekannten Cholesterylpalmitats [76] bei Raumtemperatur kalibriert.

## 3.4 Polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie

Die polarisierte Raman-Spektroskopie ist eine relativ junge Methode zur Bestimmung der Güte der Orientierungsordnung. Durch Röntgen eines Flüssigkristalls werden Informationen über die Gesamtheit der Mesogene erhalten, womit also nicht zwischen unterschiedlichen Teilen des Moleküls unterschieden werden kann. Bei der polarisierten Mikro-Raman-Spektroskopie ist es hingegen möglich eine einzelne Schwingung zu betrachten und diese mit Hilfe des Mikroskops innerhalb einer Monodomäne, also einer Domäne mit einheitlicher Direktorieungsrichtung, zu untersuchen. Damit ist es möglich Informationen über einzelne Molekülsegmente zu erhalten und deren Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  zu berechnen.

### 3.4.1 Grundlagen

Für seine Entdeckung der inelastischen Streuung 1922 wurde C. V. Raman [77] im Jahre 1930 der Nobelpreis in Physik verliehen. Die nach ihm benannte Raman-Streuung teilt sich in Stokes- und Anti-Stokes-Anteile auf. Die ebenfalls auftretende elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet und ist um ca. den Faktor  $10^6$ - $10^8$  intensiver [78]. In Abbildung 24 ist die elastische Streuung sowie die inelastischen Anteile derselben schematisch dargestellt. Das Anti-Stokes-Signal ist weniger intensiv als das Stokes-Signal. Aus diesem Grund wird in den meisten Messungen nur das Stokes-Signal detektiert. Bedingt durch die sehr schwachen Raman-Intensitäten ist es unerlässlich einen Laser als Strahlungsquelle zu verwenden. Die Schwingungen eines Moleküls führen durch die inelastische Streuung von Licht an diesen zu charakteristischen Verschiebungen im Raman-Spektrum. Für Raman-aktive Schwingungen gilt die Bedingung, dass sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  während des Schwingvorgangs ändern muss

$\delta\alpha \neq 0$ . Dies stellt gleichzeitig die Grundlage der Auswahlregeln dar. Bei Infrarot-aktiven Schwingungen hingegen muss eine Änderung des Dipolmoments  $\mu$  gegeben sein:  $\delta\mu \neq 0$ .

Das elektrische Feld des Laserlichts induziert im untersuchten polarisierbaren System ein Dipolmoment  $\mu_T$ , welche sich aus den drei folgenden Beiträgen zusammensetzt:

$$\mu_T = \mu_{\text{Rayleigh}}(\nu_l) + \mu_{\text{Stokes}}(\nu_l - \nu_k) + \mu_{\text{Anti-Stokes}}(\nu_l + \nu_k) \quad (17)$$

mit der Laserfrequenz  $\nu_l$  und  $\nu_k$  als die Frequenz der Schwingung. Es treten zwei neue Frequenzbeiträge  $(\nu_l - \nu_k)$  und  $(\nu_l + \nu_k)$  auf, die den Stokes- und Anti-Stokes-Beiträgen also die Beiträge des Raman-Effekts entsprechen.

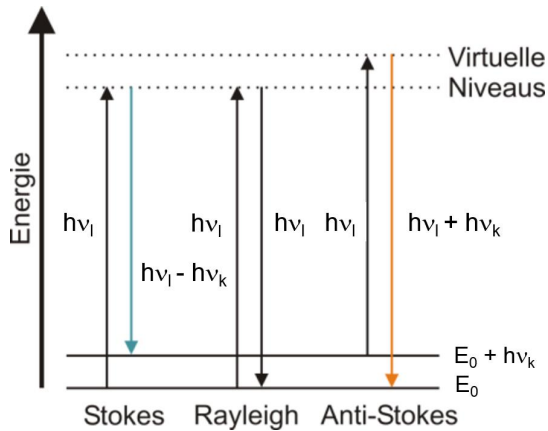


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Erstgenannte bezeichnet die elastische Streuung, die beiden letzteren werden unter der Bezeichnung inelastische Streuung zusammengefasst. Aus [67].

Im Bereich der Flüssigkristalle wurde die Raman-Spektroskopie hauptsächlich benutzt um strukturelle Änderungen zu detektieren. Priestley und Pershan benutzten 1973 erstmals polarisierte Raman-Spektroskopie um die Orientierungsordnungsparameter eines nematischen Flüssigkristalls zu bestimmen [79,80].

Für eine bestimmte Schwingungsachse  $V_k$  findet nach der Wechselwirkung zwischen ihrem differentiellen Polarisierbarkeitstensor  $\partial\alpha_{ij}$  und der Schwingungsrichtung des eingestrahelten Lichts  $\mathbf{E}_i$  eine Raman-Streuung statt. Die Intensität des Raman-Signals  $I_{\text{Raman}}$  hängt von  $\mathbf{E}_i$  und der Deformationsrichtung des Tensors  $\partial\alpha_{ij}$  ab. Die Intensität des Raman-Signals einer Raman-

aktiven Schwingung ist maximal, wenn die Schwingungsrichtung des eingestrahlten Laserlichts  $\mathbf{E}_i$  mit der Richtung der im Molekül untersuchten Schwingung übereinstimmt und minimal, wenn  $\mathbf{E}_i$  und  $V_k$  senkrecht zueinander stehen. Für einen beliebigen Winkel  $\omega$  zwischen  $\mathbf{E}_i$  und  $V_k$  gilt folgendes für die Intensität  $I_{Raman}$ :

$$I_{Raman} \propto |\partial\alpha_{ij}|^2 \cos \omega \quad (18)$$

Mithilfe der normierten und integrierten Raman-Intensitäten ist es möglich die Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  einer jeweiligen Schwingung zu bestimmen. Diese stellen zwei Entwicklungsglieder der nach Legendre-Polynomen entwickelten Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  (engl.: *orientational distribution function*, ODF) dar. Diese beschreibt mit welcher Häufigkeit die Längsachsen  $\mathbf{m}$  der Moleküle eine bestimmte Orientierung in der Phase besitzen. Sie wird als Funktion des Winkels  $\beta$  ausgedrückt. Dieser gibt den Winkel zwischen der Längsachse eines Moleküls und dem Direktors  $\mathbf{n}$  an.

Der Ordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  kann durch unterschiedlichste experimentelle Methoden wie beispielweise Infrarot-Dichroismus [81], Messung der Doppelbrechung [82] oder Kernresonanzspektroskopie [83] erhalten werden. Da er experimentell schwerer zugänglich ist, gibt es nur wenige Methoden zur Bestimmung des Ordnungsparameters  $\langle P_4 \rangle$ , wie Röntgenstreuung [4] oder die polarisierte Raman-Spektroskopie [84].

Zur Berechnung der Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  aus den winkelabhängigen Messungen der polarisierten Raman-Spektroskopie mit zueinander parallelen und gekreuzten Polarisatoren existieren unterschiedliche Modelle. Von Jen *et al.* wurden im Jahre 1977 die erste Methode zur Berechnung der Orientierungsordnungsparameter von Flüssigkristallen aus den gemessenen Daten der polarisierten Raman-Spektroskopie beschrieben [84]. Eine Erweiterung dieses Modells wurde von Jones *et al.* entwickelt [85]. Hier wird zur Berechnung der Orientierungsordnungsparameter im Gegensatz zu Jen's Modell, das nur auf drei spezifische Geometrien beruht, die volle Winkelabhängigkeit des Raman Signals in planar orientierten Zellen untersucht. In einem weiterentwickelten Modell bezog Hayashi *et al.* explizit refraktive Effekte sowie die intrinsische Doppelbrechung mit ein [86–88].

### 3.4.2 Experimentelles

Die in dieser Doktorarbeit verwendete Methode ist jene, die von Jones *et al.* beschrieben wurde. Die Gleichungen hierfür beinhalten die Orientierungsordnungsparameter sowie die Raman-Intensitäten der Probe in der Zelle mit planarer Orientierung, welche zwischen parallelen ( $I_{zz}(\omega)$ ) oder gekreuzten ( $I_{yz}(\omega)$ ) Polarisatoren platziert wird. Die folgenden Gleichungen sind für alle Rotationswinkel  $\omega$  der xy-Ebene der Zelle gültig:

$$\frac{I_{zz}(\omega)}{I_{zz}(\omega = 0)} = \frac{a_j + b_j \langle P_2 \rangle + 3c_j \langle P_4 \rangle - 3b_j \langle P_2 \rangle \cos^2 \omega - 30c_j \langle P_4 \rangle \cos^2 \omega + 35c_j \langle P_4 \rangle \cos^4 \omega}{a_j - 2b_j \langle P_2 \rangle + 8c_j \langle P_4 \rangle}, \quad (19)$$

$$\frac{I_{yz}(\omega)}{I_{zz}(\omega = 0)} = \frac{d_j - e_j \langle P_2 \rangle - 4c_j \langle P_4 \rangle + 35c_j \langle P_4 \rangle \cos^2 \omega \sin^2 \omega}{a_j - 2b_j \langle P_2 \rangle + 8c_j \langle P_4 \rangle}. \quad (20)$$

Hierbei gilt folgendes:  $a_j = (8r^2 + 4r + 3)/15$ ;  $b_j = (8r^2 - 2r - 6)$ ;  $c_j = (r - 1)2/35$ ;  $d_j = (r - 1)2/15$ ;  $e_j = -(r - 1)2/21$ .

Durch die Anpassung der Gleichungen an die gemessenen normierten Intensitäten können die Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  sowie die differentielle Polarisierbarkeit  $r$  erhalten werden.

Für die polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie an flüssigkristallinen Proben wurde ein micro-Raman-Spektrometer HR800 der Firma *HORIBA* verwendet, welches in Abbildung 25 gezeigt ist. Dies ist mit einem Helium-Neon-Laser (HeNe) mit einer Wellenlänge von 633 nm bei einer Leistung von 20 mW sowie einer durch Luft gekühlten CCD (engl.: *charge-coupled device*) Kamera ausgestattet. Der Laser ist linear polarisiert und kann mithilfe von Dichtefiltern mit einer optischen Dichte von 0,3, 0,6, 1, 2, 3 in seiner Leistung abgeschwächt werden.

Vor jeder Messreihe müssen die Parameter optimiert werden. Hierfür werden die optische Dichte, die Messzeit, die konfokale Blende und die Blende zwischen Spektrometer und Depolarisator so eingestellt, dass das Signal maximal ist und nicht abgeschnitten wird<sup>4</sup>, sowie ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis gegeben ist. Die Blenden werden hierbei in einem Bereich von 200 bis 700  $\mu\text{m}$  eingestellt. Am Mikroskop wurde das 50x Objektiv mit einer numerischen

<sup>4</sup> Dies geschieht bei über 60000 *counts*.

Apertur von 0.45 für die Messungen verwendet. Damit ist es möglich eine Stelle der Probe mit ca. 8-10  $\mu\text{m}$  im Durchmesser zu untersuchen. Das eintreffende linear polarisierte Laserlicht kann mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen gedreht werden, sodass Messungen mit parallelen als auch mit gekreuzten Polarisatoren möglich sind. Ein Analysator und ein Depolarisator sind vor der Blende positioniert. Diese Konfiguration reduziert die Polarisationsabhängigkeit des Detektionssystems. Durch den eingebauten holographischen Notchfilter wird die Rayleigh-Streuung minimiert.

Die Probe für die Messungen wurden wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben hergestellt. Die Zelle wurde in den beheizbaren Probenhalter (Firma *Linkam*) gelegt und die Position innerhalb des Probenhalters für die gesamte Messreihe nicht verändert. Vor jeder Messreihe müssen wie bereits erwähnt die Parameter optimiert werden. Nach der Einstellung der Temperatur wurde

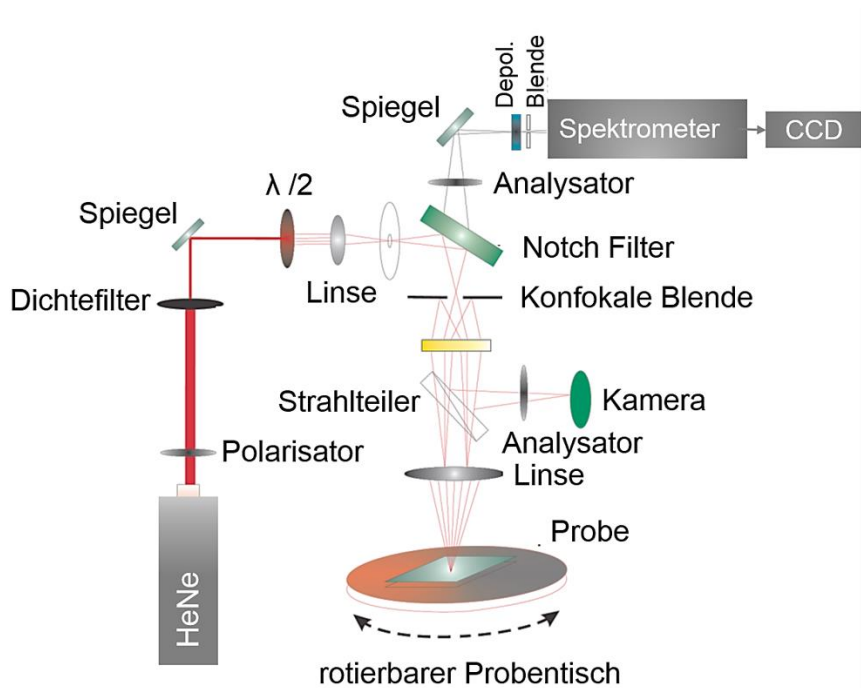


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Aufbaus für polarisierte Raman-Messungen. Während der spektroskopischen Messungen bei einer konstanten Temperatur sind nur der Drehwinkel des Probenhalters sowie das  $\lambda/2$  Plättchen verstellbar. Alle weiteren Einstellungen bleiben unverändert. Die Intensitätsprofile  $I_{zz}$  und  $I_{yz}$  können durch die Änderung der Polarisation des Laserstrahls durch ein  $\lambda/2$  Plättchen gemessen werden. Durch Rotieren des Probenhalters können die Messungen winklabhängig durchgeführt werden. Nach [5].

bei einem Winkel eine Messung mit parallelen und eine mit gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Anschließend wurde der Probenhalter um  $10^\circ$  rotiert und erneut gemessen. Die Messungen wurden mit der Software *LabSpec* dreifach geglättet und mithilfe einer polynomischen Funktion basislinienkorrigiert. Eine beispielhafte Messreihe aus [67] ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Schwingung wurde mithilfe einer Lorentzkurve angepasst. Alle aus der Anpassung erhaltenen Intensitäten einer Temperatur ( $I_{zz}(\omega)$  und  $I_{yz}(\omega)$ ) wurden auf die höchste erhaltene Intensität normiert. Die normierten Intensitäten einer Temperatur wurden über den jeweiligen Winkel aufgetragen. Die Messungen mit parallelen Polarisatoren wurden mit Gleichung (19) angepasst. Mit Gleichung (20) wurden alle Messungen mit gekreuzten Polarisatoren angepasst (Software *Origin* der Firma *OriginLab*). Aus der Anpassung werden die Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  erhalten. Ein schmaler Verlauf der angepassten Kurven deutet auf eine enge Orientierungsverteilungsfunktion und damit einen hohen Orientierungsordnungsparameter hin.

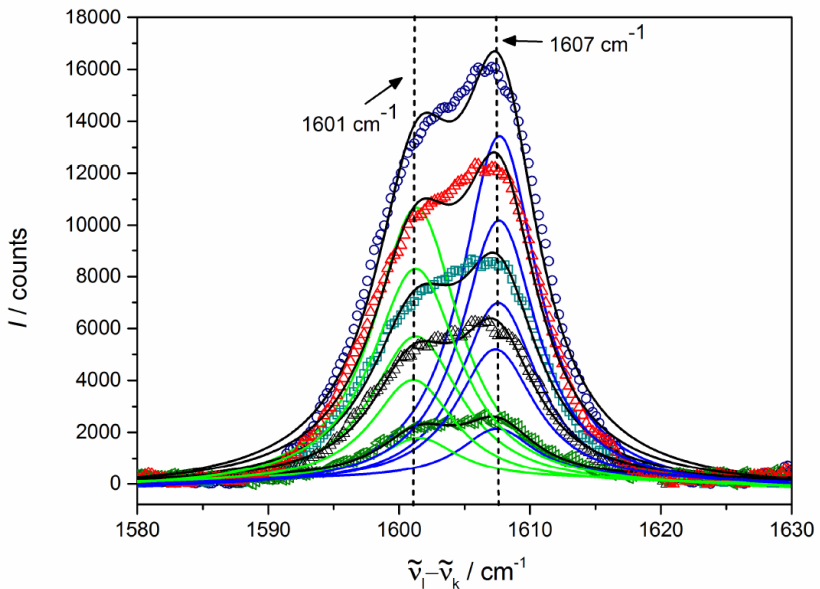


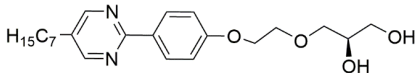
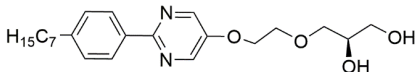
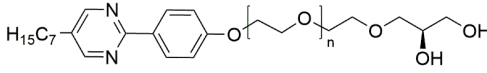
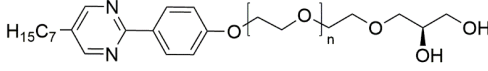
Abbildung 26: Winkelabhängige Intensitäten des Flüssigkristalls **1F6B** gemessenn durch polarisierte Raman-Spektroskopie mit parallelen Polarisatoren und einer Temperatur von  $107^\circ\text{C}$ . Die Messung wurde in der SmA\* Phase durchgeführt, geglättet und basislinienkorrigiert. Jede der Kurven wurde mithilfe von Lorentzkurven bei einer Raman-Verschiebung von  $1601\text{ cm}^{-1}$  und  $1607\text{ cm}^{-1}$  angepasst. Aus [67].

### 3.5 Verwendete Substanzen und Herstellung der lyotropen Proben

Die in dieser Arbeit verwendeten Amphiphile unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Sie besitzen alle eine hydrophobe Heptylgruppe, einen 2-Phenylpyrimidinkern, eine Diolkopfgruppe mit chiralem Zentrum und einen Spacer, der mindestens eine Ethylenglykoleinheit beinhaltet. Die Amphiphile **G10**, **JP002** sowie **JP003** wurden von Dr. Jan Porada an der Universität Stuttgart synthetisiert. Das Amphiphil **G10inv** wurde von Dr. Christopher Schubert aus dem Arbeitskreis von Prof Dr. Robert Lemieux von der *University of Waterloo* in Kanada synthetisiert [41,89]. In Tabelle 1 ist die Struktur der untersuchten Amphiphile sowie deren Abkürzungen gezeigt. Der systematische Name der Substanzen kann dem Abkürzungsverzeichnis entnommen werden. Die für die Vergleiche verwendeten Referenzsysteme mit dem Amphiphil **G10** aus [20] sind bereits in Kapitel 1.4 beschrieben worden.

Für die Präparation der Proben wurde bidestilliertes Wasser, Formamid oder deuteriertes Formamid mit der höchsten verfügbaren Reinheit verwendet. Diese sind in Tabelle 2 gelistet.

Tabelle 1: Verwendete Amphiphile mit chemischer Struktur sowie ihrer Abkürzung.

Struktur	Abkürzung
	<b>G10</b>
	<b>G10inv</b>
	n = 1 <b>JP003</b>
	n = 2 <b>JP002</b>

Die lyotropen Flüssigkristalle wurden hergestellt, indem zuerst das Amphiphil in ein mit einem Deckel verschließbaren Glasröhrchen eingewogen wurde. Anschließend wurde die füssige Komponente mit einer Eppendorfpipette zugegeben und ebenfalls abgewogen. Hierfür wurde die *Mettler Toledo Excellence Plus* Analysewaage, welche eine Genauigkeit von 0.01 mg besitzt, verwendet. Die Glasröhrchen wurden mit einem Stopfen sowie Parafilm abgedichtet. Die Probe wurde anschließend in die isotrope Phase geheizt und mit einer *Eppendorf miniSpin* Zentrifuge zentrifugiert und dies einmal wiederholt. Um eine komplette Durchmischung der Probe zu gewährleisten, wurde die Mischung bei 40°C für mindestens 24 h in einen Thermo-shaker (PST-60 HL plus, Firma *BioSan*) gestellt.

Tabelle 2: Auflistung verwendeter Lösemittel, deren Reinheitsangabe sowie deren Hersteller.

Solvens	Reinheit	Hersteller
Wasser	doppelt destilliert	IPC Universität Stuttgart
Formamid	≥ 99.5 %	Honeywell
deuteriertes Formamid (Formamid-d <sub>3</sub> )	98 atom % D	Sigma Aldrich



## 4 Neue Systeme mit lyotroper SmC\* Phase

Die Entdeckung der chiralen lyotropen SmC\* (kurz: lyo-SmC\*) Phase im Jahr 2013 durch Bruckner *et al.* [41] warf viele Fragen im Bezug auf Bildung und Stabilität dieser Phase auf. Das dort untersuchte Amphiphil **G10** war bisher das einzige, welches die seltene lyo-SmC\* Phase in Gegenwart von Wasser oder Formamid ausbildet. Ziel dieser Arbeit ist es nun, weitere Amphiphile zu finden, die diese Phase ausbilden, um tiefere Einblicke in das Verhalten und die Stabilität der seltenen Phase zu erhalten. In diesem Kapitel wird die verfolgte Designstrategie zur Erhaltung neuer Amphiphile, die Voruntersuchungen der Amphiphile in Reinform sowie mit Lösemittel vorgestellt. Anschließend werden zwei neue Systeme mit lyotroper SmC\* Phasen eingehend untersucht und charakterisiert, ihr Phasenverhalten sowie ihr Phasenstabilität diskutiert. Die Systeme werden mit den in Kapitel 1.4 vorgestellten Referenzsystemen aus [20] verglichen. Teile dieses Kapitels wurden bereits in [89] veröffentlicht.

### 4.1 Variationen der G10-Leitstruktur

Die Struktur des Referenzamphiphils **G10** (s. Abbildung 27), welches mit Wasser und Formamid die lyo-SmC\* Phase ausbildet, besteht aus einem 2-Phenylpyrimidinkern, der die Ausbildung von SmC Phasen begünstigt [42,43], und einem Diol als hydrophile Kopfgruppe für die Löslichkeit des Amphiphils in polar protischen Lösungsmitteln [90,91], welche auch das chirale Zentrum beinhaltet. Zwischen diesen beiden Strukturbestandteilen fungiert eine Ethylenglykoleinheit als Verbindungselement (Spacer). Eine Heptylkette stellt zusammen mit dem aromatischen Kern den hydrophoben Teil des Amphiphils dar.

Um weitere Beispiele für die lyotrope SmC\* Phase und damit auch tiefere Einblicke in das Phasenverhalten und in die Stabilität der Phase zu erhalten, wurde in Kooperation mit Dr. Jan Porada von der Universität Stuttgart, Deutschland und Prof. Dr. Robert P. Lemieux von der Universität Waterloo, Kanada ausgehend vom Amphiphil **G10** eine Designstrategie

verfolgt, die in Abbildung 27 dargestellt ist.<sup>5</sup> Hierbei wurden die jeweilige Änderungen am Amphiphil **G10** so gering wie möglich gehalten, um das Phasenverhalten nur auf die Änderung zurückzuführen.

Zum einen wurde die Länge des hydrophilen Spacers variiert, um gezielt dessen Einfluss auf die Stabilität der lyo-SmC\* Phase untersuchen zu können. Hierbei wurde, wie in Abbildung 27 gezeigt, im Fall von **JP003** der hydrophile Spacer um eine, im Fall des Amphiphils **JP002** um zwei Ethoxyeinheiten verlängert.<sup>6</sup> Beide Substanzen sowie das Referenzamphiphil **G10** wurden von Dr. Jan Porada synthetisiert.

Zum anderen wurde der 2-Phenylpyrimidinkern des Amphiphils **G10** invertiert und dabei **G10inv** erhalten, um den Einfluss einer kleinen Veränderung in der Struktur des aromatischen Kerns untersuchen zu können. Diese beruht einzig und allein in der Änderung der Position der Stickstoffatome im 2-Phenylpyrimidinkern und damit ihrer Nähe zum hydrophilen Spacer. Die Substanz **G10inv** wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert Lemieux von Dr. Christopher Schubert synthetisiert.

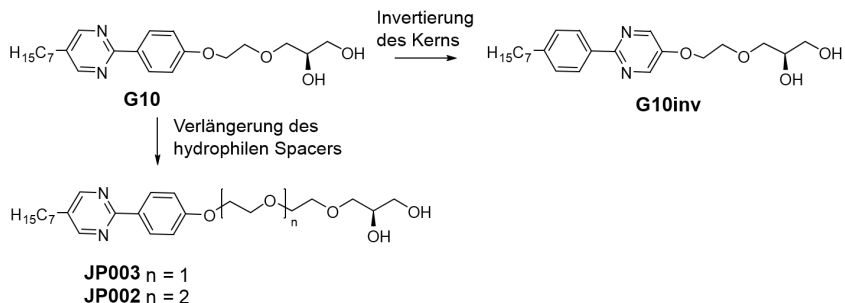


Abbildung 27: Designstrategie ausgehend vom Amphiphil **G10**. Sie basiert zum einen auf der Invertierung des Kerns (**G10inv**) und zum anderen auf der Verlängerung des hydrophilen Spacers um eine (**JP003**) bzw. zwei Ethoxyeinheiten (**JP002**).

<sup>5</sup> An dieser Stelle sei angemerkt, dass M. Sc. Marc Harjung in seiner Doktorarbeit "Chirale lyotrop-lamellare Flüssigkristalle: Phasenverhalten neuer chiraler Amphiphile und Nachweis des elektroklinen Effektes" ebenfalls neue Amphiphile auf die lyotrope SmC\* Phase hin untersuchte, jedoch wurden bei seinen Amphiphilen andere Veränderungen des Referenzamphiphils durchgeführt.

<sup>6</sup> Weitere Variationen des Spacers wurden bereits in [20] untersucht, führten mit Lösemittel allerdings zu keiner lyotropen SmC\* Phase.

## 4.2 Reinsubstanzen

Die drei erhaltenen Reinstsubstanzen wurden zunächst ohne Lösungsmittel sowohl unter dem Polarisationsmikroskop als auch mit Hilfe von DSC Messungen untersucht. Das Reinformaterial **JP003**, welches sich von **G10** um eine Ethoxyeinheit im hydrophilen Spacer unterscheidet, besitzt im Aufheizen keine flüssigkristallinen Phasen und im Abkühlen eine SmA\* Phase. Diese monotrope SmA\* Phase ist in der DSC Messung in Abbildung 28 zu erkennen. Unter dem Polarisationsmikroskop ist bei einer niedrigen Kühlrate von 0.2 K/min eine nur sehr schmale SmA\* Phase mit typischer Fächertextur zu erkennen, während in der DSC Messung mit 5 K/min eine starke Unterkühlung und damit eine breite SmA\* Phase zu erkennen ist. Das Amphiphil **JP003** kann also keine thermodynamisch stabilen flüssigkristallinen Phasen aus-

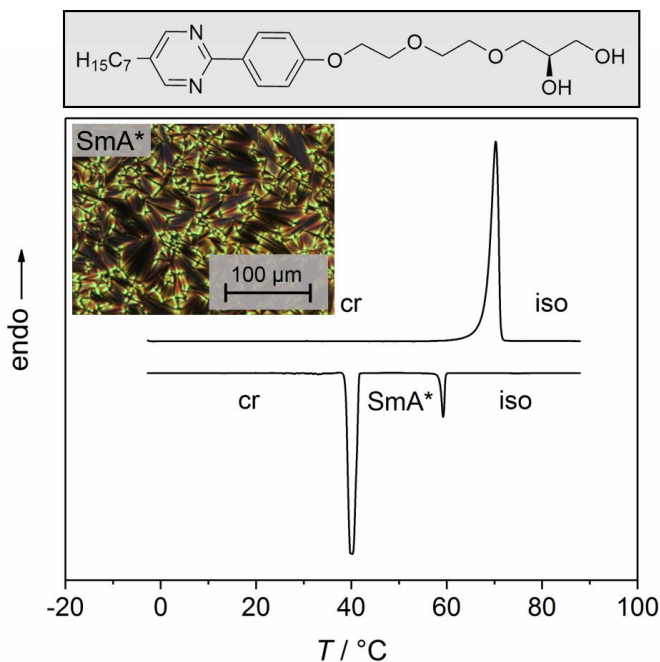


Abbildung 28: DSC Messungen des Reinformaterials JP003 mit monotroper SmA\* Phase. Gemessen wurde im Heizen und Kühlen mit einer Rate von 5 Kelvin pro Minute. Die Fächertextur der SmA\* Phase wurde bei 58°C unter dem Polarisationsmikroskop aufgenommen. Aus [89] – mit der Genehmigung der *The Royal Society of Chemistry*.

bilden. Damit ähnelt es dem Phasenverhalten von reinem **G10**, welches lediglich eine monotrope N\* Phase besitzt [20]. Allerdings ist der Trend zur Bildung smektischer Schichten im Vergleich zu **G10** durch die Verlängerung des Spacers erhöht worden.

Das Amphiphil **JP002**, welches sich um zwei Ethoxyeinheiten im Spacer von **G10** unterscheidet und damit eine Ethoxyeinheit mehr als **JP003** besitzt, zeigt eine enantiotrope SmA\* und damit eine thermodynamisch stabile flüssigkristalline Phase. In Abbildung 29 ist die DSC Messung von **JP002** dargestellt. Die Verlängerung des Spacers führt also zunächst von einer monotropen N\* Phase zu einer monotropen SmA\* Phase und bei weiterer Verlängerung zu einer enantiotropen smektischen Phase. Die Ausbildung smektischer flüssigkristalliner Strukturen wird in den Amphiphilen durch die Verlängerung des Spacers begünstigt

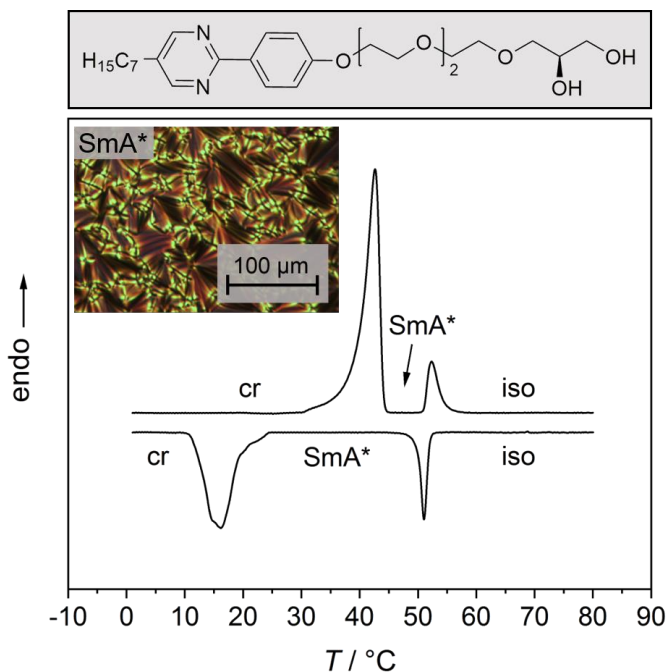


Abbildung 29: DSC Messung des Reinformmaterials **JP002**, welches eine enantiotrope SmA\* Phase aufweist. Die Messung wurde im Heizen und Kühlen mit einer Rate von 5 K/min durchgeführt. Die Fächertextur der SmA\* Phase wurde bei 50°C unter dem Polarisationsmikroskop aufgenommen.

Bei der DSC Messung des Amphiphils **G10<sub>inv</sub>** mit invertiertem Kern in Abbildung 30 ist ersichtlich, dass zwischen der kristallinen und isotropen Phase zwei flüssigkristalline Phasen enantiotrop auftreten. Die Umwandlung zwischen beiden flüssigkristallinen Phasen ist erster Ordnung, was aus der deutlich sichtbaren Umwandlungsenthalpie geschlossen werden kann. Die Phasen konnten unter dem Polarisationsmikroskop durch die charakteristischen Texturen als SmA\* und SmC\* Phase identifiziert werden. Diese sind im unteren Teil der Abbildung gezeigt. Rechts ist die Fächertextur der SmA\* Phase und links die gebrochenen Fächer der SmC\* Phase an der gleichen Stelle der Probe zu erkennen. Durch den Farbunterschied von rot in der SmA\* Phase zu grün in der SmC\* Phase zeigt sich eine starke Änderung der Doppelbrechung  $\Delta n$ . Obwohl das Amphiphil **G10<sub>inv</sub>** von allen drei Substanzen dem Amphiphil **G10** am ähnlichsten ist, da es dessen Isomer darstellt, zeigt es die größten Unterschiede was Phasenabfolge und -breite betrifft. Dieser Effekt der Kerninvertierung auf das Phasenverhalten wird auch in der Literatur beschrieben [92–94]. Der Grund hierfür ist noch unklar. In [95] wurde gezeigt, dass die Unterschiede der Phaseneigenschaften und die Unterschiede im Dipolmoment bei einer homologen Reihe mit Kerninvertierung nicht korrelieren.

Die aus den DSC Messungen erhaltenen Phasenumwandlungstemperaturen sowie -enthalpien der drei untersuchten Amphiphile sind in Tabelle 3 gelistet.

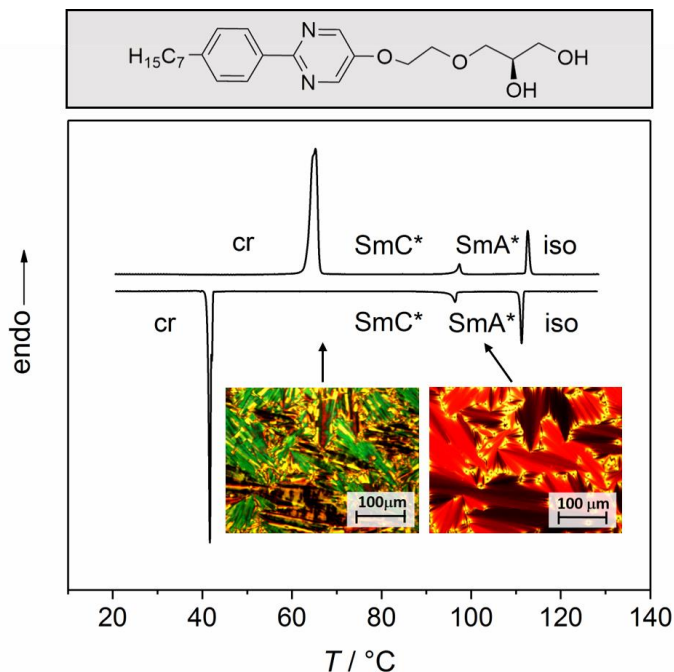


Abbildung 30: DSC Messung des reinen **G10inv** im Heizen und Kühlen mit einer Rate von 5 K/min. Hierbei treten die SmC\* und die SmA\* Phase enantiotrop auf. Die Texturen des Reinstoffs **G10inv** unter dem Polarisationsmikroskop sind im unteren Teil gezeigt. Rechts die Fächertextur der SmA\* Phase (108°C) und links die gebrochene Fächertextur der SmC\* Phase (95°C) an selber Stelle [96].

Tabelle 3: Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/K$ ) und -enthalpien ( $\Delta_r H/kJ \cdot mol^{-1}$ , in Klammern) der Substanzen **JP003**, **JP002** und **G10inv** im Heizen aus DSC Messungen.

Substanz	cr	SmC*	SmA*	iso
<b>JP003</b>	● 68 (40.9)		(● 59 (-3.3)) <sup>a</sup>	●
<b>JP002</b>	● 39 (32.6)		● 51 (4.6)	●
<b>G10inv</b>	● 63 (27.3)	● 97 (1.3)	● 112 (3.6)	●

<sup>a</sup> monotrope Phase

### 4.3 Voruntersuchungen

Um eine grobe Übersicht der auftretenden lyotropen Phasen der neuen Substanzen zu erhalten, wurden Kontaktpräparate mit Wasser sowie mit Formamid hergestellt. Diese Lösemittel wurden gewählt, da sie sich in der Doktorarbeit von Dr. Johanna Bruckner durch ihre Fähigkeit ein Wasserstoffbrückennetzwerk zu bilden als die vielversprechendsten im Hinblick auf die Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase erwiesen haben. Sowohl Wasser als auch Formamid besitzen jeweils zwei Donoren und zwei Akzeptoren für die Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerks. Dies hat einen hohen Einfluss auf die Bildung der lyotropen SmC\* Phase. (Hierauf wird in Kapitel 5 ausführlicher eingegangen.) Mithilfe der Kontaktpräparate konnten die Phasenabfolgen temperatur- und konzentrationsabhängig untersucht und daraus schematische Phasendiagramme erstellt werden. Die Nichtbeobachtung einer Phase bedeutet hierbei nicht zwangsläufig, dass sie nicht in dem untersuchten System auftritt, da im Kontaktpräparat ein Konzentrationsbereich auch nur sehr schmal auftreten kann.

In Abbildung 32 ist das schematische Phasendiagramm des **JP003**/Wasser Systems gezeigt. Dieses zeigt neben einer breiten lamellaren  $\alpha^*$  Phase eine lyotrope SmC\* Phase und ist somit ein weiteres Beispiel für ein lyotropes System, welches die gesuchte Phase ausbildet. Das System **JP003** mit Formamid in Abbildung 31 zeigt lediglich eine lamellare  $\alpha^*$  Phase.

In den Systemen mit **JP002**, welches zwei Ethoxyeinheiten mehr als das Referenzamphiphil **G10** besitzt, und Wasser sowie Formamid, welche schematisch in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt sind, kommt es zur Ausbildung einer stabilen lamellaren  $\alpha^*$  Phase. Im Falle des **JP002**/Wasser Systems kann zusätzlich eine schmale N\* Phase beobachtet werden. Jedoch konnte in beiden Fällen keine Ausbildung der gesuchten lyo-SmC\* Phase im Kontaktpräparat beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass sich die Balance zwischen hydrophobem und hydrophilem Anteil des Amphiphils durch den sehr langen Spacer ändert und damit auch der Packungsparameter  $\Pi$ . Durch die zu starke Änderung der molekularen Struktur und damit eventuell einhergehende Konformationsänderungen oder eines geänderten Platzanspruches des hydrophilen Teils kann es zu einer Erschwerung der Molekülneigung und damit zu einer kompletten Destabilisierung der gesuchten Phase kommen.

Das Amphiphil **G10inv**, welches dem Referenzmaterial **G10** strukturell am ähnlichsten ist, da es sich nur um die Position der Stickstoffatome unterscheidet, zeigt in den schematischen Phasendiagrammen mit Wasser (Abbildung 36) und Formamid (Abbildung 35) in beiden Fällen eine breite lamellare  $\alpha^*$  Phase sowie eine lyotrope SmC\* Phase, die sowohl bezogen auf die

Temperatur als auch auf die Konzentration stabil ist. In Mischungen mit Formamid ist zusätzlich eine schmale cholesterische Phase beobachtbar. Die Inversion des Kerns im Molekül zeigt in dieser ersten Voruntersuchung eine Stabilisation der lyotropen SmC\* Phase.

Die hier vorgestellten Voruntersuchungen zeigen, dass in der Tat drei der sechs Systeme die seltene lyotrope SmC\* Phase ausbilden. Im Fall des Systems **JP003**/Wasser tritt diese nur im lyotropen, nicht aber im thermotropen Zustand auf. Im Falle der beiden Systeme **G10inv** mit Wasser und auch mit Formamid liegt amphotropes Verhalten vor. Dies bedeutet, dass das Amphiphil sowohl mit als auch ohne Lösemittel die SmC\* Phase ausbildet. In den folgenden Abschnitten werden zwei dieser Systeme eingehend untersucht und charakterisiert.



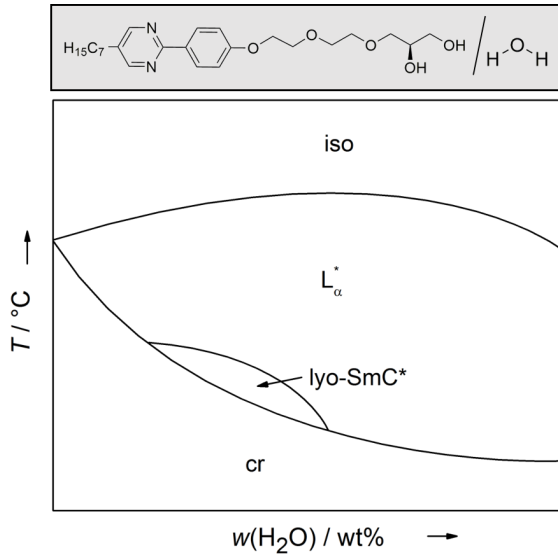


Abbildung 32: Schematisches Phasendiagramm des **JP003**/Wasser Systems.

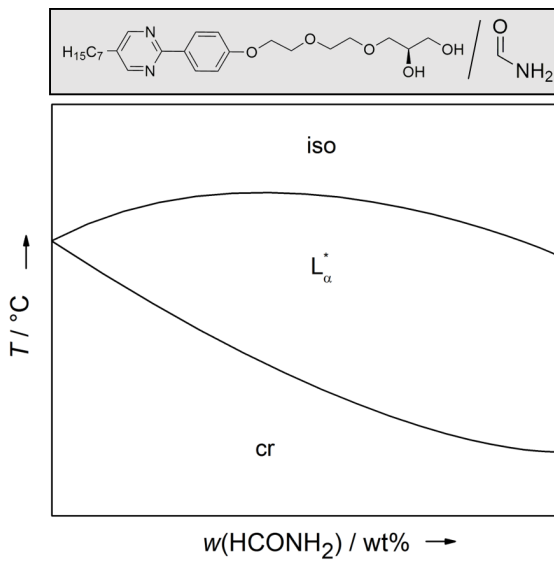


Abbildung 31: Schematisches Phasendiagramm des **JP003**/Formamid Systems.

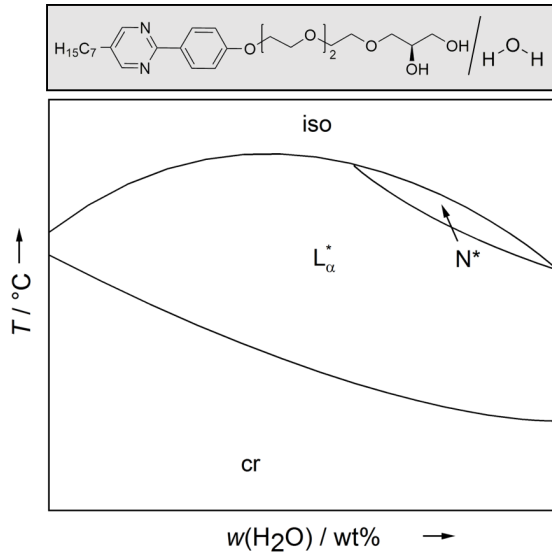


Abbildung 33: Schematisches Phasendiagramm des **JP002**/Wasser Systems.

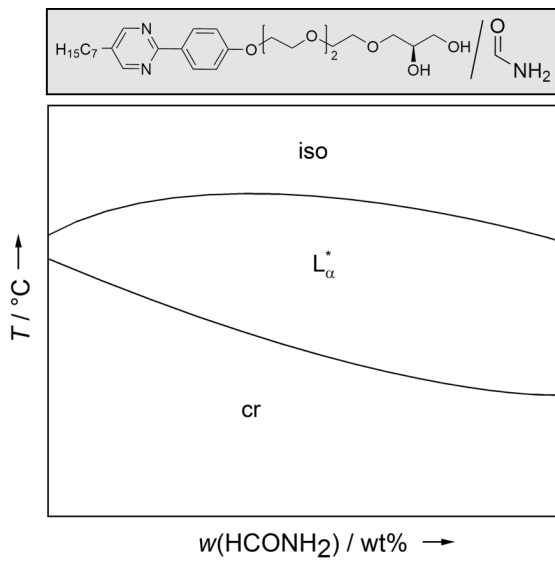


Abbildung 34: Schematisches Phasendiagramm des **JP002**/Formamid Systems.

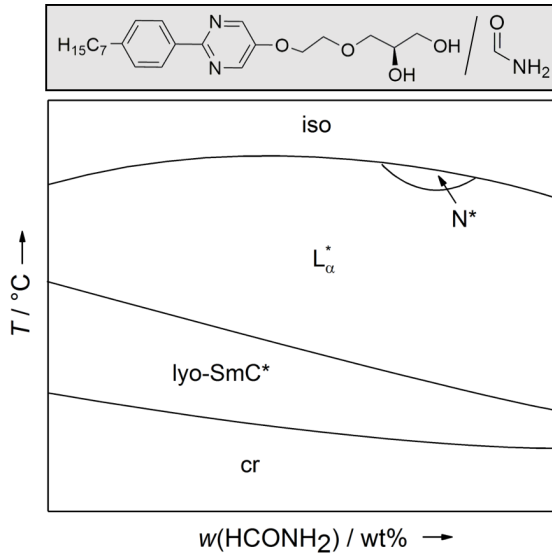


Abbildung 35: Schematisches Phasendiagramm des **G10inv**/Formamid Systems.

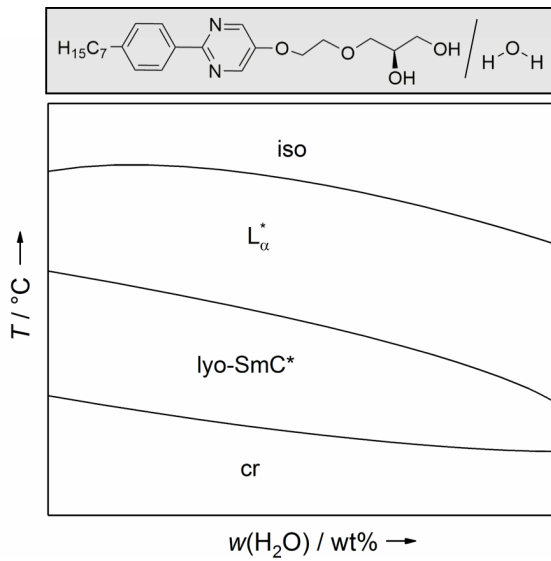


Abbildung 36: Schematisches Phasendiagramm des **G10inv**/Wasser Systems.

## 4.4 Das JP003/Wasser System

Um zu untersuchen, in welchem Umfang der Ethylenglykolspacer das Phasenverhalten und die Phasenstabilität der lyotropen SmC\* Phase beeinflusst, wurde die Spacerkettenlänge des Moleküls **G10** erweitert und die Substanz **JP003** erhalten. In Voruntersuchungen konnte mit dem Amphiphil **JP003** und Wasser eine lyotrope SmC\* Phase beobachtet werden. Im Folgenden soll dieses System nun genauer charakterisiert und diskutiert werden. Diese Ergebnisse wurden zu größten Teilen bereits in [89] veröffentlicht.

### 4.4.1 Phasendiagramm

Die charakteristischen Texturen der flüssigkristallinen Phasen des Systems sind in Abbildung 37 anhand einer Mischung mit 19 wt% Wasser gezeigt. In diesem System werden die lamellare  $\alpha^*$  Phase sowie die lyotrope SmC\* Phase gebildet. Die Fächertextur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in Abbildung 37a bricht beim Kühlen in die geneigte lyo-SmC\* Phase (Abbildung 37b). Da die Helixbildung in dünnen Proben unterdrückt wird, können hier keine für chirale SmC\* Phasen typische Pitchlinien beobachtet werden. Vom Referenzsystem **G10**/Wasser ist bekannt, dass die Ausbildung der helikalen Struktur selbst in dicken Proben mehrere Wochen benötigt [20]. Es zeigen sich hier auch weitere charakteristische Texturen der SmC\* Phase. An einer dünneren Stelle der Probe können Tiltomänen (Abbildung 37c) sowie auch die Schlierentextur der lyotropen SmC\* Phase in Abbildung 37d auftreten, je nachdem ob eine planar oder homeotrop orientierte Probenregion betrachtet wird.

Das Phasendiagramm des **JP003**/H<sub>2</sub>O Systems, das in Abbildung 38 gezeigt ist, wurde mittels Polarisationsmikroskopie mit einer Heizrate von 0.2 K/min ermittelt. Es zeigt eine sehr breite und stabile lamellare  $\alpha^*$  Phase, die sogar bei sehr hohen Konzentrationen an Wasser bis 120°C stabil ist. Das lyotrope Analogon zur thermotropen SmC\* Phase tritt zwischen 10 wt% und 20 wt% Wassergehalt in den Mischungen auf und ist dabei ca. 10 K breit. Die thermodynamisch stabilen Flüssigkristallphasen in diesem System treten nur in Gegenwart eines Lösemittels (Wasser), nicht aber im Reinstoff JP003 auf.

Im Gegensatz zum Referenzamphiphil **G10** wird mit **JP003** die lyotrope SmC\* Phase nicht mit Formamid gebildet. Aus den Solvensexperimente in [20] wurde die Vermutung abgeleitet, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk eine wichtige Rolle in der Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase spielt. Formamid ist das Lösemittel mit der geringeren Dichte an Wasserstoffbrücken. Dadurch kommt es im Fall von Formamid, im Gegensatz zum System mit Wasser, zur

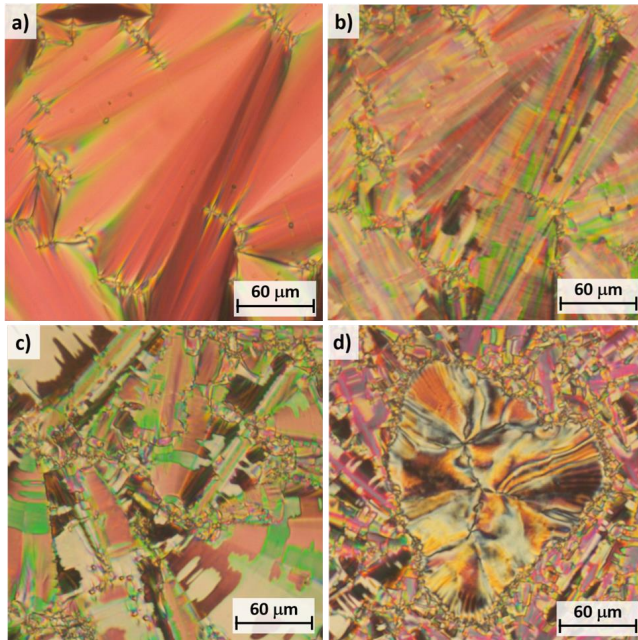


Abbildung 37: Texturbilder der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Mischung **JP003** mit 19 wt% Wasser beim Abkühlen zwischen unbeschichteten Glasplatten. a) Fächertextur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase bei 34,6°C. b) Gebrochene Fächertextur der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase bei 32,1°C. c) Tilt-domänen der lyo- $\text{SmC}^*$  Phase bei 23,1°C und d) bei gleicher Temperatur die Schlierentextur der  $\text{SmC}^*$  Phase umrandet von planar orientierten Domänen. Aus [89] – mit der Genehmigung der *The Royal Society of Chemistry*.

Abwesenheit der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Teilchendichte in Formamid nur circa halb so groß wie in Wasser ist, während die Donoren- und Akzeptorenanzahl (jeweils zwei) für Wasserstoffbrücken pro Teilchen gleich bleibt. Dies führt automatisch zu einem weniger dichten Wasserstoffbrückennetzwerk.<sup>7</sup> So kommt es, dass die im System **JP003**/Wasser schon relativ schmale lyo- $\text{SmC}^*$  Phase im System **JP003**/Formamid komplett destabilisiert wird. Die Bedeutung des Wasserstoffbrückennetzwerks für die Stabilität lyotrope  $\text{SmC}^*$  Phase wird in Kapitel 5 diskutiert.

<sup>7</sup> Teilchendichte in Wasser:  $3.266 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$   
 Teilchendichte in Formamid:  $1.516 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$

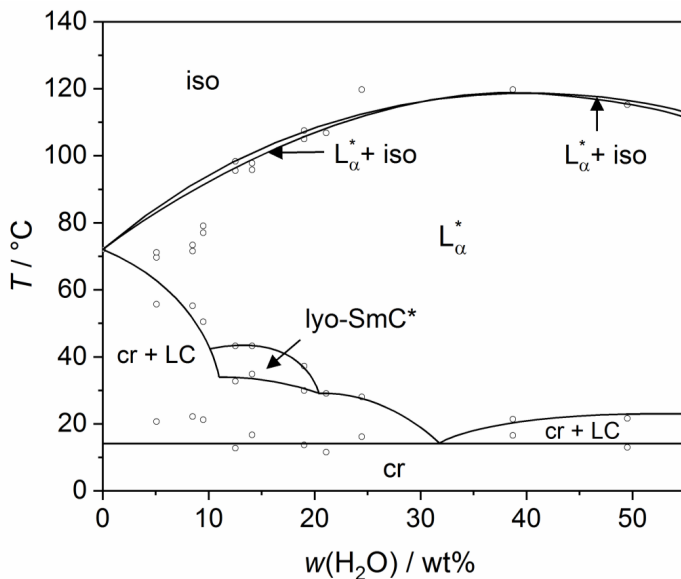


Abbildung 38: Phasendiagramm des Systems **JP003** mit Wasser. Die sehr breite lamellare  $\alpha^*$  Phase ist in Mischungen mit hohem Wasseranteil bis zu 120°C stabil. Die lyo-SmC\* Phase ist ungefähr 10 K breit und bei einem Wasseranteil von etwa 10 bis 20 wt% stabil. Aus [89] – mit der Genehmigung der *The Royal Society of Chemistry*.

#### 4.4.2 Struktur der lamellaren C\* Phase

Um einen besseren Einblick in die Struktur der lyotropen SmC\* Phase zu erhalten, wurden zusätzlich Röntgenmessungen durchgeführt. In Abbildung 39 sind die im Kühlen gemessenen Temperaturverläufe der lamellaren Gitterkonstanten  $d$  ausgewählter Mischungen des **JP003**/Wasser Systems relativ zur Temperatur  $T_{AC}$  des Phasenübergangs in die lyo-SmC\* Phase aufgetragen. Bei allen Mischungen nimmt die lamellare Wiederholungseinheit in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase im Kühlen zu. Dieser Anstieg kann sowohl durch eine Versteifung der Alkylketten mit abnehmender Temperatur als auch durch einen steigenden Orientierungsordnungsparameter erklärt werden [45]. Am Umwandlungspunkt in die geneigte lamellare SmC\* Phase kommt es bei allen Mischungen zu einer Schichtschumpfung, die, wie auch von thermotropen SmC Phasen bekannt, aus der Neigung der Amphiphile innerhalb der Doppelschichten resultiert. In der 17.6 wt% Wasser Mischung kommt es relativ zum Phasenübergang zu einer maximalen Schichtschumpfung von 8.8%. Die lamellare Wiederholungseinheit nimmt

bei konstanter Temperatur aber höher werdendem Solvensgehalt stetig zu. Dies zeigt, dass sich die Wassermoleküle zwischen den Amphiphildoppelschichten anlagern und damit zu einer Erhöhung der lamellaren Gitterkonstanten beitragen.

Durch die schwere Handhabbarkeit des Systems, aufgrund des hohen Dampfdrucks von Wasser, war es an dieser Stelle nicht möglich, Messungen des Direktorierungswinkels durchzuführen. Für die Präparation der dünnen Zellen muss die Mischung wie in Kap. 3.2.4 beschrieben in der isotropen Phase in die Zellen gezogen werden. Dies wurde im Referenzsystem **G10**/Wasser im Rahmen dieser Arbeit realisiert (s. Anhang A1), jedoch ist die Reproduzierbarkeit dieser Messungen aufgrund des Wasserverlustes in der isotropen Phase fraglich.

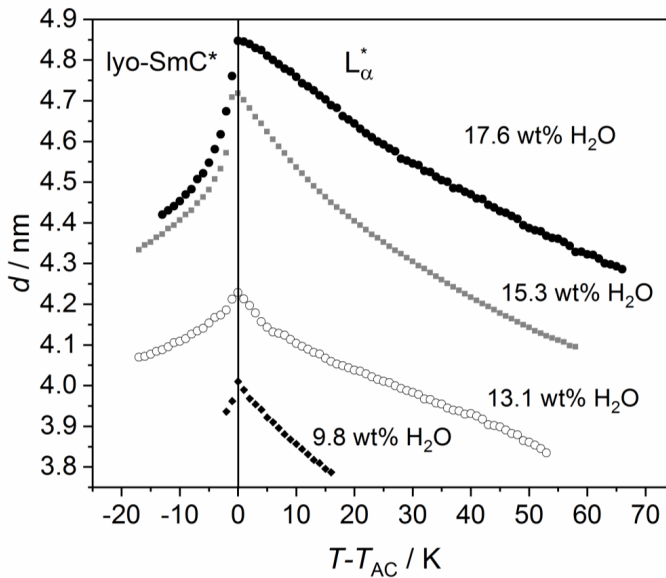


Abbildung 39: Auftragung der lamellaren Gitterkonstanten  $d$  verschiedener **JP003**/Wasser Mischungen gegen die Temperatur relativ zum Phasenübergang von der lamellaren  $\alpha^*$  in die lyotrope  $SmC^*$  Phase. Die Messungen wurden im Abkühlen durchgeführt.

### 4.4.3 Vergleich der Systeme JP003/Wasser und G10/Wasser

Um die Systeme **JP003**/Wasser und **G10**/Wasser besser miteinander vergleichen zu können, wurde in ihren in Abbildung 40 gezeigten Phasendiagrammen an Stelle des sonst üblichen Massenanteils (wt% H<sub>2</sub>O) der Stoffmengenanteil ( $x(\text{H}_2\text{O})$ ) als Konzentrationsmaß gewählt, da die beiden Amphiphile **JP003** und **G10** unterschiedliche Molmassen besitzen. In beiden Systemen treten die lamellare  $\alpha^*$  Phase und die lyotrope SmC\* Phase auf. Auch die Klärpunkte haben einen ähnlichen Verlauf. Jedoch treten im **JP003**/Wasser System weder die cholesterische noch kolumnare Phasen auf. Hier ist die lyo-SmC\* Phase im Konzentrationsbereich von  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.75$  bis  $0.86$  stabil und maximal 10 K in der Temperatur breit. Im Vergleichssystem **G10**/H<sub>2</sub>O ist sie jedoch von  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.88$  bis  $0.98$  stabil und bis zu 20 K breit. Die lyotrope SmC\* Phase wird demnach durch eine zusätzliche Ethoxyeinheit im hydrophilen Spacer thermisch destabilisiert, sodass sie nur noch 10 K und keine 20 K breit ist wie im Referenzsystem **G10**/H<sub>2</sub>O. Konzentrationsabhängig kommt es jedoch zu einer leichten Stabilisierung der lyotropen SmC\* Phase.

Das Referenzsystem durchläuft verschiedene flüssigkristalline Phasen bis sich die lyotropen SmC\* Phase ausbildet. Im Fall des **JP003**/Wasser Systems kommt es durch das zunehmend breitere Zweiphasengebiet zu keinen weiteren flüssigkristallinen Phasen und auch zu einer schmalen lyo-SmC\* Phase. Im Vergleich zum Referenzsystem **G10**/H<sub>2</sub>O wird der flüssigkristalline Zustand im System **JP003**/H<sub>2</sub>O insgesamt eher destabilisiert.

Der Grund hierfür ist nicht ganz klar, jedoch könnte die Destabilisierung mit der amphiphilen Balance, d.h. dem Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Teil des Amphiphils zusammenhängen. Da das hydrophile Segment verlängert wurde, kommt es insgesamt zu einer Veränderung des Aggregationsverhaltens (Packungsparameter) in dessen Folge die gekrümmten Mizellen der kolumnaren Phasen gar nicht mehr und die getilteten Lamellen der lyo-SmC\* Phase nur noch in geringerem Umfang gebildet werden. Eine weitere Verlängerung des Ethylglykolspaceis wie im Amphiphil **JP002** führt zu einer kompletten Destabilisierung der getilteten Phase. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Referenzmaterial **G10** bereits die optimale Spacerlänge in Bezug auf die Stabilität der lyo-SmC\* Phase besitzt.



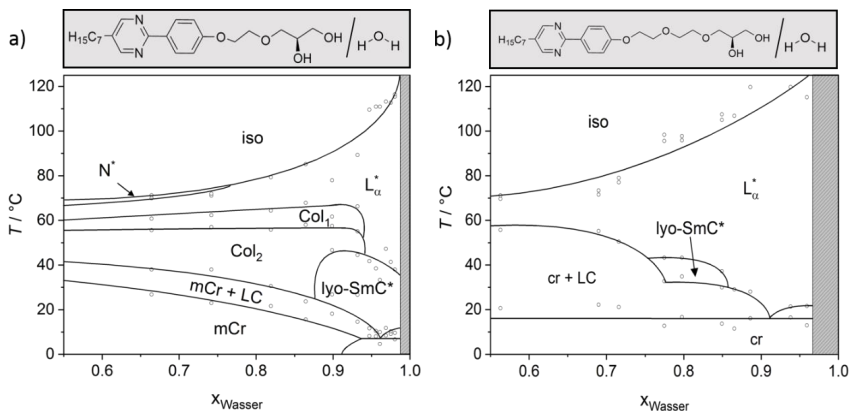


Abbildung 40: a) Phasendiagramm des **G10**/Wasser Systems und b) Phasendiagramm des **JP003**/Wasser Systems. Zu Vergleichszwecken sind die beiden Systeme über den Molenbruch an Wasser  $x_{\text{Wasser}}$  aufgetragen (mCr-Mischkristall). Die Strukturen der beiden Amphiphile sind oberhalb der Diagramme dargestellt. Die grau schraffierten Bereiche wurden nicht untersucht. Phasenübergänge von a) aus [20].

## 4.5 Das **G10inv**/Formamid System

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Variation des hydrophilen Spacers und dessen Einfluss auf das Phasenverhalten und die Phasenstabilität der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase untersucht. In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungen zum Einfluss der Kerninvertierung auf das System gezeigt und diskutiert. Das Amphiphil **G10inv**, welches als Reinstoff eine  $\text{SmA}^*$  sowie eine  $\text{SmC}^*$  Phase besitzt, wurde in den Voruntersuchungen sowohl mit Wasser als auch mit Formamid untersucht. Beide Systeme weisen, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, die lyotrope  $\text{SmC}^*$  Phase auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System **G10inv**/Formamid eingehend untersucht. Begründet durch die bessere Handhabbarkeit von Formamid wurde die Untersuchung dieses Systems dem mit Wasser vorgezogen. Die Amphiphile **G10** und **G10inv** sind Isomere. Das System **G10inv**/Formamid unterscheidet sich einzig und allein um die Position der Stickstoffatome des 2-Phenylpyrimidinkerns im Amphiphil von dem System **G10**/Formamid.

## 4.5.1 Das Phasendiagramm

Mittels Texturbetrachtungen können die auftretenden Phasen des vorliegenden Systems identifiziert werden. Beispielhaft sind hierfür in Abbildung 41 typische Texturen einer Mischung mit 24.2 wt% Formamid gezeigt. In Abbildung 41a ist die Fächertextur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase erkennbar. Kühlt man die Probe ab, so kommt es zur Phasenumwandlung in die lyo-SmC\* Phase (s. Abbildung 41b). Dies ist daran zu erkennen, dass die Fächer in verschiedene Tilrichtungen aufbrechen. Bei weiterem Abkühlen erhält man die Textur in Abbildung 41c. Hier sind die Fächer gebrochen wie es charakteristisch für SmC bzw. SmC\* Phasen ist (s. Kap. 3.2.2). Die Doppelbrechung nimmt von Abbildung 41a bis hin zu Abbildung 41c stark zu. Dies ist an der Farbänderung der Texturen bei gleichbleibender Probendicke zu

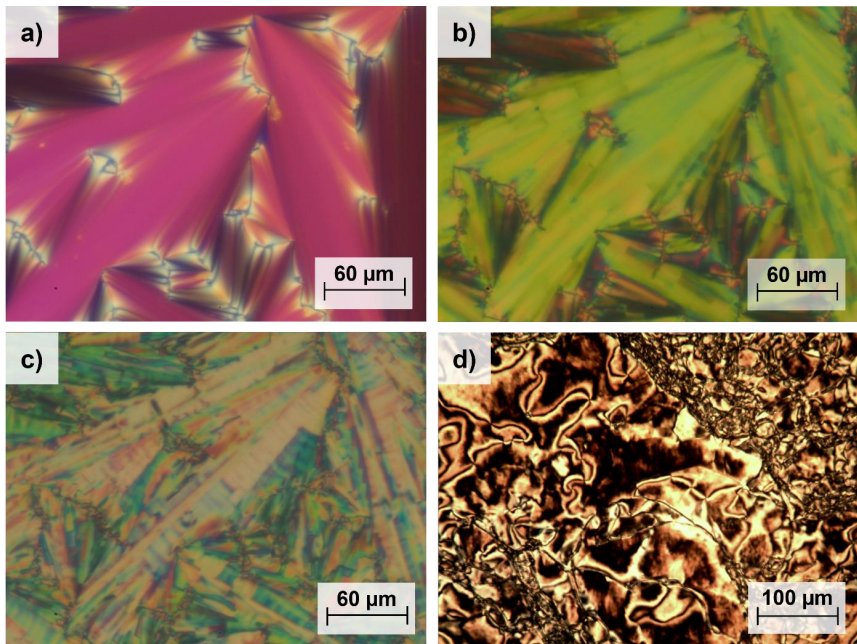


Abbildung 41: Texturbilder der 24.2 wt% Formamid Mischung des **G10inV**/ Formamid Systems aufgenommen im Kühlen. a) Fächertextur der SmA\* Phase bei 125.8°C, b) Phasenumwandlung von SmA\* nach SmC\* Phase bei 52.4°C, c) gebrochene Fächertextur der SmC\* Phase bei 30.3°C und d) die homeotrope Schlierentextur der SmC\* Phase bei 10.7°C. Die Texturfotos a)-c) wurden in planarer Geometrie in polyimidbeschichteten Zellen aufgenommen. Die Textur d) wurde zwischen zwei unbehandelten Glasplatten aufgenommen.

erkennen, die zudem von kräftiger Farbe hin zu fahlen Farben übergehen (vgl. Michel-Lévy-Farbtafel [53]). Die Texturen in Abbildung 41a-c sind in planarer Geometrie in Polyimidzellen aufgenommen. In Abbildung 41d ist die Schlierentextur der lyotropen SmC\* Phase zwischen zwei Glasplatten gezeigt, die durch die Dicke der Probe eine gelblich-rote Farbe besitzen. Die Schlieren besitzen nur 4-zählige Defekte und keine 2-zähligen (s. Kapitel 3.2.2, [66]). Zusammen mit der gebrochenen Fächertextur ist dies ein klarer Hinweis für eine lyotrope SmC\* Phase.

Das aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erhaltene Phasendiagramm des **G10inv**/Formamid Systems ist in Abbildung 42 dargestellt. Die beiden beobachteten flüssigkristallinen Phasen in diesem System sind die  $L_{\alpha}^*$  Phase und die lyotrope SmC\* Phase, deren thermotrope Analoga auch schon im Reinstoff beobachtet werden können. Die dominierende Phase im untersuchten Bereich des vorliegenden Phasendiagramm ist die lamellare  $\alpha^*$  Phase. Die lyo-SmC\* Phase ist ebenfalls über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich stabil. Die Temperatur der Phasenübergänge zwischen den beiden flüssigkristallinen Phasen werden bei höher werdenden Formamidkonzentrationen gesenkt. Die lyotrope SmC\* Phase ist zudem zwischen 40 K bei niedrigen Formamidkonzentrationen und 17 K bei hohen Formamidanteilen breit. Die Klärpunkte der Mischungen liegen teilweise sogar über 130°C. Bei höheren Formamidanteilen als die hier im Phasendiagramm gezeigten kommt es zur Entmischung der Proben, weswegen diese nicht weiter untersucht wurden und das Phasendiagramm bei ca. 45 wt% Formamid endet.

Die im Kontaktpräparat beobachtete N\* Phase, konnte in den Mischungen des Phasendiagramms nicht entdeckt werden. Dieser Bereich wurde entweder nicht untersucht oder ist zu schmal und liegt zwischen zwei untersuchten Mischungen. Jedoch ist dies für weitere Untersuchungen nicht relevant.

Durch die Invertierung des Kerns kommt es zu einer dramatischen Stabilisierung der SmC\* Phase sowohl thermotrop im Reinstoff **G10inv** als auch lyotrop im System **G10inv**/Formamid. Das Amphiphil zeigt also amphotropes Verhalten.

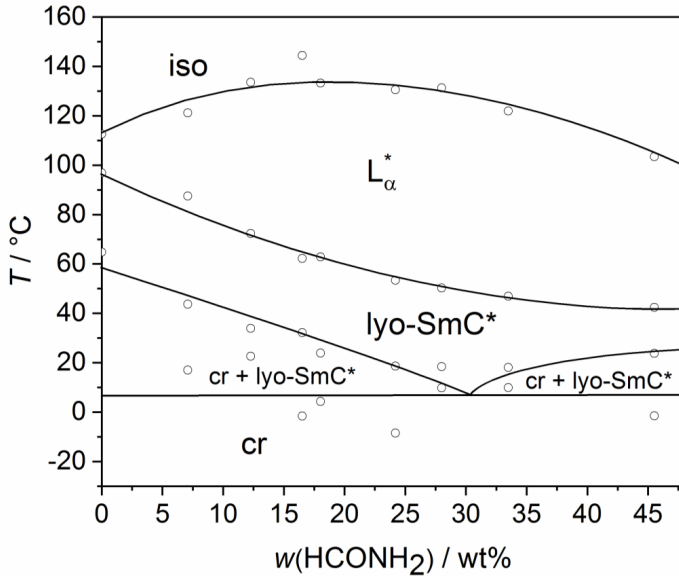


Abbildung 42: Phasendiagramm des **G10inv**/Formamid Systems gemessen mit einer Heizrate von 0.2 K/min am Polarisationsmikroskop. Die lamellare  $\alpha^*$  Phase dominiert das Phasendiagramm und ist bis zu einer Temperatur von 130°C stabil. Die lyotrope SmC\* Phase ist über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich stabil und zwischen 17 K und 40 K breit. Bei Formamidanteilen über 47 wt% kommt es zur Entmischung. Das Zweiphasengebiet zwischen der lamellare  $\alpha^*$  Phase und der isotropen Phase war zu schmal, um detektiert zu werden [96].

#### 4.5.2 Struktur der lamellaren C\* Phase

In diesem Abschnitt werden Röntgenaten, die gemessenen Direkorneigungswinkel und die Messungen der helikalen Ganghöhe gezeigt und diskutiert werden. Hierbei wird auf den Einfluss der Temperatur sowie auf die Lösemittelabhängigkeit des Systems und im Besonderen der lyotropen SmC\* Phase eingegangen.

In Abbildung 43a ist das Diffraktogramm der 29 wt% Mischung des **G10inv**/Formamid Systems in der lyotropen SmC\* Phase gezeigt. Der scharfe Schichtreflex besitzt noch zwei höhere Ordnungen. Die dritte Ordnung ist in einem extra Fenster vergrößert dargestellt, da diese nur sehr schwach ausgeprägt ist. Diese Maxima höherer Ordnung weisen auf eine hohe Translationsordnung der Doppelschichten in der untersuchten Mischung hin. Auch wenn diese

in diesem System nicht explizit quantifiziert wird, so ist die qualitative Betrachtung sehr aussagekräftig. Die qualitative Betrachtung der in Abbildung 43b gezeigten Diffraktogramme unterschiedlicher Mischungen sowie des Reinstoffs **G10inv** bei  $T-T_{AC} = -10$  K zeigt, dass eine Zunahme des Lösemittelgehalts in der Probe einen Anstieg des (002)-Peaks zur Folge hat.<sup>8</sup> Der Schichtreflex erster Ordnung wurde auf 1 normiert. Daraus kann geschlossen werden, dass ein höherer Lösemittelgehalt eine höhere Translationsordnung zur Folge hat. Dies ist kein intuitives Ergebnis, da die höchste Translationsordnung vom Reinstoff **G10inv** erwartet werden würde. Jedoch könnte die Erklärung sein, dass je höher die Formamidkonzentration ist, desto klarer sind die Schichten voneinander abgegrenzt und besitzen damit eine höhere Translationsordnung. Dies spiegelt sich im Diffraktogramm als wachsende Intensität der zweiten Ordnung sowie einem dritten Ordnungspeak wider.

Nur in einem weiteren System mit lyotroper SmC\* Phase kam es zu einer ähnlich hohen Translationsordnung, die sich durch Schichtreflexe bis zur dritten Ordnung zeigte – dem System **G10/Wasser** (s. Abbildung 54b in [20]). Das interessante hierbei ist, dass dies die beiden Systeme sind, die die stabilsten lyo-SmC\* Phasen aufweisen.

Eine Größe, die mithilfe der Röntgendiffraktogramme quantifiziert wurde, ist die lamellare Wiederholungseinheit  $d$ . Diese ist über die Temperatur relativ zum Phasenübergang für den Reinstoff **G10inv** sowie für ausgewählte Mischungen (weitere sind in Kapitel 6.3 zu finden) in Abbildung 44 aufgetragen. Der Reinstoff **G10inv** (0 wt% Formamid) besitzt die geringste lamellare Gitterkonstante. **G10inv** besitzt in seiner all-trans Konfiguration dieselbe berechnete Moleküllänge  $L = 2.49$  nm wie das Referenzamphiphil **G10** [20]. Am Phasenübergang beträgt die Schichtdicke 4.2 nm. Dies belegt, dass die Amphiphile bereits im Reinstoff Doppelschichten bilden, die interdigiert vorliegen. Die lamellaren Gitterkonstanten der Mischungen nehmen, analog zum **G10/Formamid** und **JP003/Wasser** System, bei sinkenden Temperaturen in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase zu und nehmen nach dem Übergang in die lyo-SmC\* Phase durch die Neigung der Amphiphile wieder ab. Durch die Erhöhung des Formamidanteils nimmt  $d$  in diesem System stetig zu. Dieses Verhalten zeigt, dass, wie auch bei den anderen Systemen mit lyotroper SmC\* Phase, sich die Lösemittelmoleküle zwischen den Doppelschichten einlagern.

---

<sup>8</sup> Die Auftragung der Diffraktogramme derselben Mischungen bei gleicher absoluter Temperatur kommt zum selben Ergebnis.

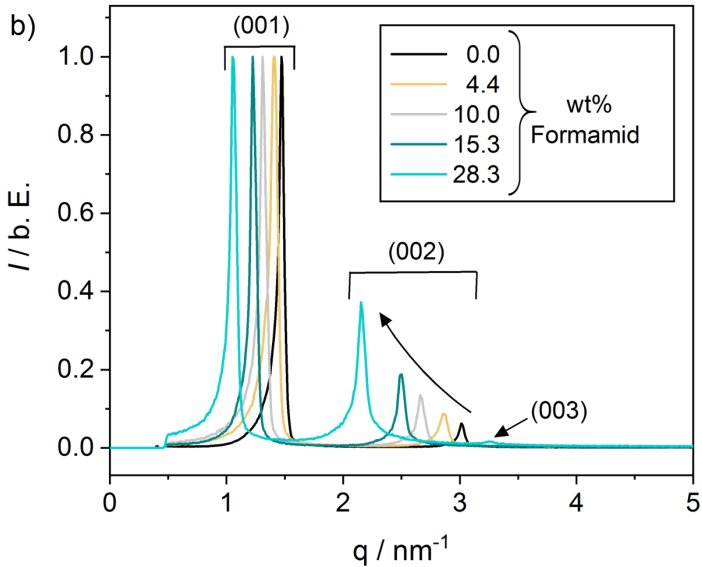
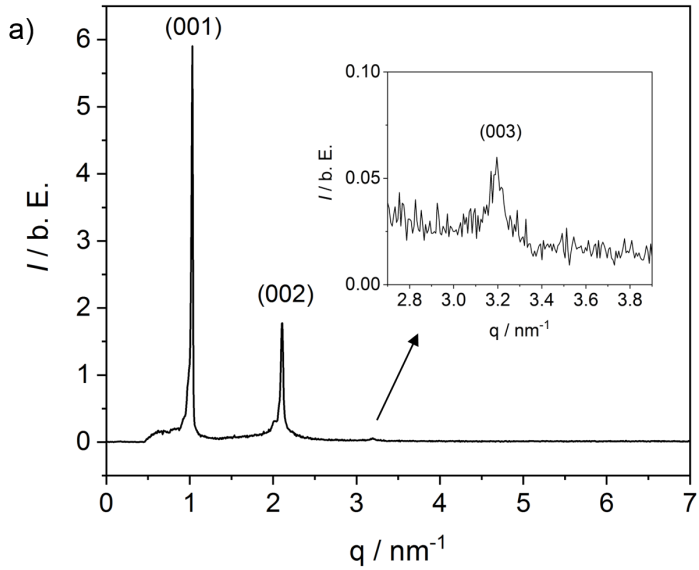


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramme des Kleinwinkelbereichs. a) Diffraktogramm der 29 wt% Mischung mit scharfem lamellarem Reflex (001) und zwei weiteren Ordnungen. b) Normierte Diffraktogramme des **G10inv**/Formamid Systems. Das Maximum der zweiten Ordnung steigt im Verhältnis zur ersten Ordnung mit höher werdendem Formamidanteil an und zeigt damit einen deutlichen Anstieg der Translationsordnung.

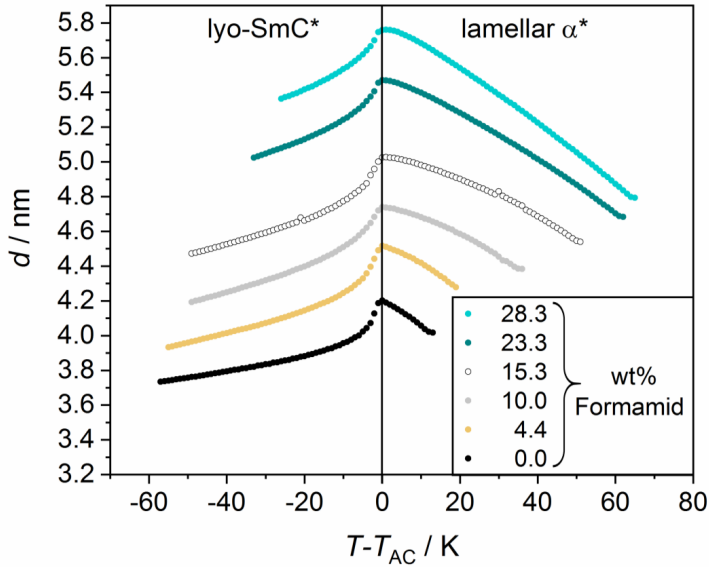


Abbildung 44: Temperaturabhängige lamellare Gitterkonstanten des Reinstoffs **G10inv** und ausgewählter Mischungen des **G10inv/Formamid** Systems relativ zur Phasenübergangstemperatur  $T_{AC}$  von der lamellaren  $\alpha^*$  in die lyotrope  $SmC^*$  Phase.

In vorangegangener Abbildung ist eine klare Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der lamellaren Gitterkonstanten erkennbar. Diese setzt sich wie in Gleichung (21) dargestellt aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen besteht die lamellare Wiederholungseinheit aus der Dicke der Amphiphildoppelschichten  $d_0(T)$ , welche als rein temperaturabhängig angenommen wird. Der andere Teil ist die Solvensschichtdicke  $d_s$ , welche nur von der Konzentration an Lösemittel  $w$ , nicht aber von der Temperatur  $T$  abhängt<sup>9</sup>:

$$d(w, T) = d_s(w) + d_0(T). \quad (21)$$

Um die Gültigkeit dieser Annahmen für das System **G10inv/Formamid** zu prüfen, werden aus Abbildung 44 entlang konstanter  $T - T_{AC}$  Werte die lamellaren Gitterkonstanten der Mischungen entnommen und in Abbildung 45 über die Solvenskonzentration  $w$  aufgetragen.<sup>10</sup> Die

<sup>9</sup> Der Anteil  $d_s(w)$  wird in geringem Maße temperaturabhängig sein genauso wie auch  $d_0(T)$  in geringem Maße lösemittelabhängig sein wird, jedoch sind diese Effekte so gering oder kommen im Fall von  $d_0$  nur bei sehr geringen Solvenskonzentrationen vor, sodass sie hier vernachlässigt werden können.

<sup>10</sup> Der Reinstoff **G10inv** wird dabei nicht berücksichtigt.

konzentrationsabhängige lamellare Gitterkonstante  $d$  zeigt einen linearen Verlauf. Für eine lineare Anpassung kann  $d_s$  beschrieben werden als das Produkt des Lösemittelgehalts  $w$  und der Steigung der Geraden  $m$ , welche den Zuwachs der Lösemittelschicht pro Gewichtsprozent angibt:

$$d(w, T) = m \cdot w + d_0(T). \quad (22)$$

In der Abbildung 45 sieht man deutlich, dass alle mit Gleichung (22) angepassten Geraden annähernd parallel zueinander verlaufen und  $d_s$  damit annähernd temperaturunabhängig ist. Wird der Achsenabschnitt betrachtet, welcher der Dicke der Doppelschicht  $d_0$  entspricht, ist eine eindeutige Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

Mit den erhaltenen Parametern  $m$  und  $d_0(T)$  können die lamellare Wiederholungseinheit  $d(w, T)$  sowie die Solvenschichtdicke  $d_s(w)$  berechnet werden. In Abbildung 45a sind die mittels Röntgenmessungen ermittelten Schichtdicken des Reinstoffs **G10inv** mit Kreisen dargestellt. Diese zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Dicke der Amphiphildoppelschichten ohne Lösungsmittel  $d_0$ . Die aus der linearen Anpassung erhaltenen  $d_0(T)$  Werte der unterschiedlichen Mischungen relativ zum Phasenübergang sind ebenfalls in Abbildung 46a mittels der durchgezogenen Linie dargestellt. Sie stimmen sehr gut miteinander überein und zeigen in der Sma\* Phase nur geringfügige Abweichungen.

Mithilfe der erhaltenen Steigungen kann für jede relative Temperatur und der Beziehung  $d_s = m \cdot w$  die Dicke der Solvenschicht für beliebige Mischungen berechnet werden. In Abbildung 46b ist die Solvenschichtdicke ausgewählter Mischungen über die relative Temperatur  $T - T_{AC}$  dargestellt. Der Verlauf ist jeweils anhand einer Geraden gezeigt. Die Dicken der Lösemittelschichten sind temperaturunabhängig und nur vom Lösemittelanteil der Mischung abhängig. Die Dicke der Solvenschicht erstreckt sich von 0.23 nm für die 4.4 wt% Mischung bis zu 1.5 nm für die 28.3 wt% Mischung. In Abbildung 46c ist die Solvenschichtdicke über die Formamidkonzentration  $w$  aufgetragen. Der Verlauf stellt eine Ursprungsgerade dar. Dies zeigt, dass die Dicke der Solvenschicht linear mit dem Solvensgehalt steigt.



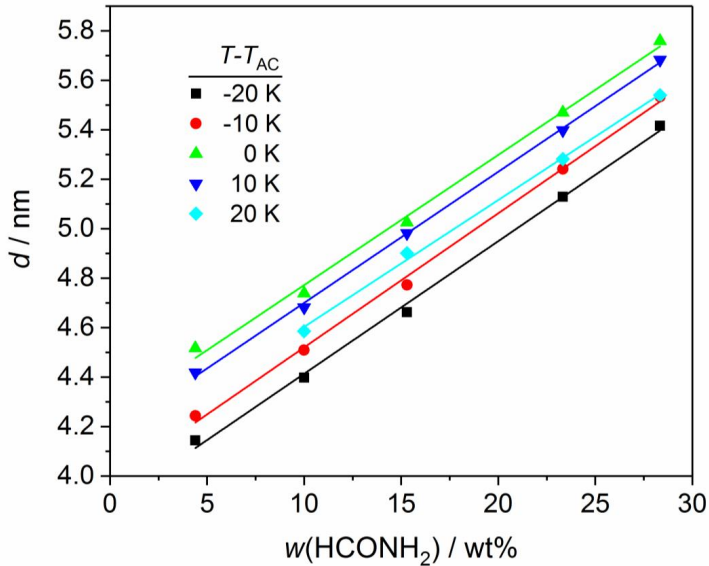


Abbildung 45: Lineare Anpassung der lamellaren Gitterkonstanten  $d$  unterschiedlicher Mischungen  $w$  des **G10inv**/Formamid Systems hier gezeigt anhand von fünf verschiedenen Temperaturen relativ zum Phasenübergang  $T-T_{AC}$ . Zur Anpassung wurde Gleichung (22) verwendet.

Tabelle 4: Aus der Anpassung der konzentrationsabhängigen lamellaren Gitterkonstanten des **G10inv**/Formamid Systems erhaltene Parameter  $m$  und  $d_0$  für fünf verschiedene Temperaturen relativ zum Phasenübergang  $T-T_{AC}$ . Anpassung mithilfe der Gleichung (22).

$T-T_{AC} / \text{K}$	-20	-10	0	10	20
$m / \text{nm} \cdot (\text{wt}\%)^{-1}$	$5.36 \cdot 10^{-2}$	$5.42 \cdot 10^{-2}$	$5.26 \cdot 10^{-2}$	$5.30 \cdot 10^{-2}$	$5.13 \cdot 10^{-2}$
$d_0 / \text{nm}$	3.88	3.98	4.25	4.17	4.09

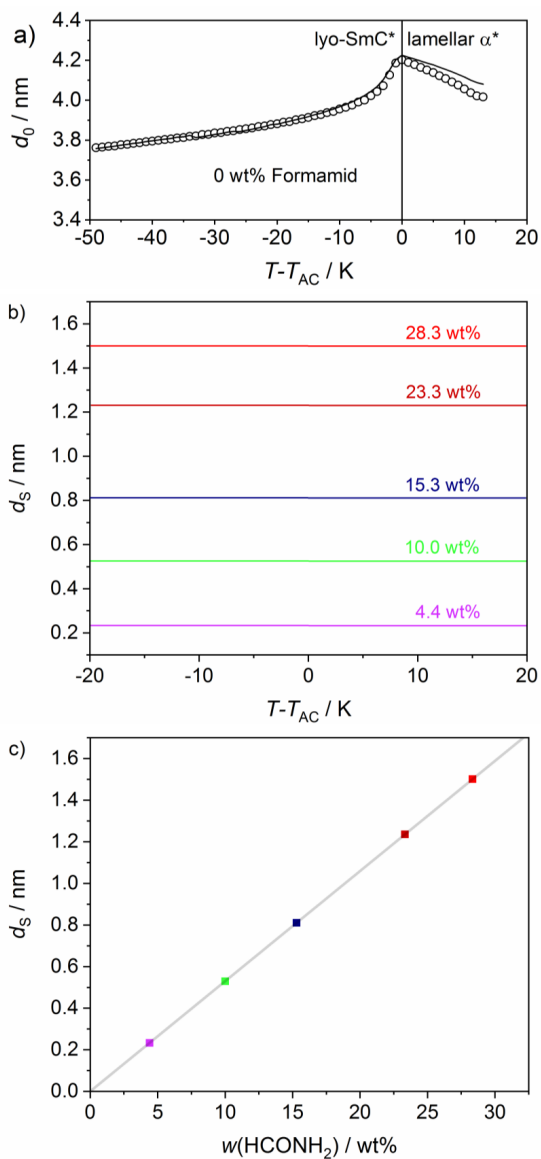


Abbildung 46: a) Temperaturabhängige Dicke der Amphiphildoppelschichten  $d_0(T-T_{AC})$  in **G10inv** aus röntgenographischen Messungen (o) sowie aus der Anpassung mit Gl.(22) (—). Mithilfe der aus der Anpassung erhaltenen Geradensteigung  $m$  wurde die Dicke der Solvenschicht  $d_s$  ( $d_s = m \cdot w$ ) berechnet und b) temperaturabhängig relativ zum Phasenübergang in die lyo-SmC\* Phase sowie c) abhängig von der Solvenskonzentration  $w$  des Systems **G10inv**/Formamid aufgetragen.

Berechnet man nun mit den erhaltenen Werten für  $d_s$  und  $d_0$  die lamellare Wiederholungseinheit  $d$  mithilfe von Gleichung (21), so erhält man für die entsprechenden Mischungen die durchgezogenen Kurven in Abbildung 47. Die aus den röntgenographischen Messungen bestimmten lamellaren Gitterkonstanten sind mithilfe der offenen Kreise dargestellt. Die aus der Anpassungsparametern berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Diese sehr gute Übereinstimmung der kalkulierten und der aus Röntgenmessungen erhaltenen lamellaren Wiederholungseinheiten sowie die Konstanz der Solvenschichtdicke  $d_s$  bei Auftragung über  $T-T_{AC}$  zeigen, dass die getroffenen Annahmen für  $d_0$  und  $d_s$  sowie die Anwendung der Gleichung (22) korrekt sind.

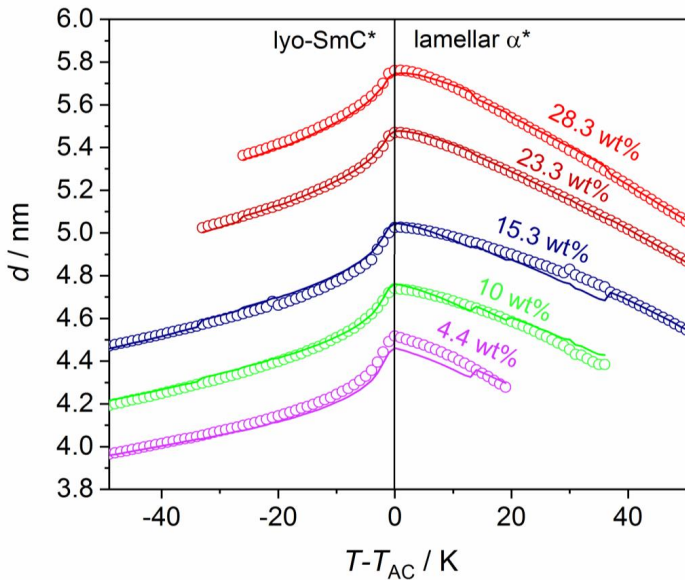


Abbildung 47: Temperaturabhängige lamellare Gitterkonstanten  $d(T-T_{AC})$  relativ zum Phasenübergang in die lyo-SmC\* Phase ausgewählter Mischungen im **G10inv**/Formamid System. Die offenen Kreise sind die aus röntgenographischen Messungen ermittelten  $d$ -Werte. Die durchgezogenen Linien sind die  $d$ -Werte, die aus der linearen Anpassung mit Gl.(22) erhaltenen Parametern berechnet wurden.

Zusätzlich zu den röntgenographischen Messungen wurden auch die optischen Tiltwinkel  $\theta_{\text{opt}}$  dieses Systems untersucht. Wie bereits erwähnt, besitzen die Amphiphilmoleküle in der lyo-SmC\* Phase einen Neigungswinkel  $\theta$ , auch Tiltwinkel genannt, den sie mit der Schichtnormalen einschließen. In Abbildung 48 ist die Tilt-Domänenstruktur des Reinstoffs **G10inv** in 1.6  $\mu\text{m}$  dünnen Zellen gezeigt. Das Auftreten solcher Domänen mit jeweils einheitlichem Direktorneigungswinkel bedingt, dass die Neigungsrichtung der Moleküle langreichweitig zwischen den Amphiphildoppelschichten korreliert sein muss und nicht willkürlich ist.

Die temperaturabhängigen Messungen der optischen Tiltwinkel des Amphiphils **G10inv** sowie dessen Mischungen mit unterschiedlicher Konzentration an Formamid sind in Abbildung 49 gezeigt. Nach dem Übergang von der  $L_{\alpha}^*$  Phase in die lyotrope SmC\* Phase nimmt der Tiltwinkel geringe Werte an und steigt anschließend mit abnehmender Temperatur an. Die maximalen  $\theta_{\text{opt}}$  Werte sowie die Temperaturabhängigkeit sind abhängig von der Formamidkonzentration einer Mischung.

Abhängig von der Konzentration unterscheiden sich die Sättigungstiltwinkel. Der Reinstoff **G10inv** mit etwas über  $20^{\circ}$  den höchsten Sättigungstiltwinkel. Wie auch im Referenzsystem **G10/Formamid** kommt es mit zunehmendem Solvensanteil zu einer Abnahme des Sättigungstiltwinkels. So beträgt dieser in der 3.7 wt% Mischung z.B. fast  $17^{\circ}$  wohingegen er in der 10.4 w% Mischung  $13.5^{\circ}$  beträgt. Der Sättigungstiltwinkel nimmt erst stark ab und kommt dann bei  $10.5^{\circ}$  in der 25 wt% Mischung in eine Sättigung. Eine weitere Erhöhung der Formamidkonzentration führt zu keiner Erniedrigung des Tiltwinkels mehr.

Die Änderung der Temperaturabhängigkeit zeigt eine Änderung der Ordnung des Phasenübergangs. Die Ordnung des Phasenübergangs geht von zweiter Ordnung bei hohem Solvensanteil zu schwacher erster Ordnung im Reinstoff über. Die schwache erste Ordnung ist im Reinstoff auch am Sprung des Tiltwinkels am Phasenübergang von  $0^{\circ}$  auf ca.  $10^{\circ}$  zu erkennen.

Die immer dicker werdende Lösemittelschicht gepaart mit der höher werdenden Translationsordnung, die immer geringer werdende Fluktuationen der Amphiphile entlang der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  widerspiegelt, sorgen dafür, dass die Korrelation der Tiltrichtungen zwischen den Doppelschichten immer schwächer wird. Dies spiegelt sich in einer Abnahme des effektiven, makroskopisch beobachteten Tiltwinkels wider. Die Frage wie die Information der Neigungsrichtung interlamellar, also zwischen den Amphiphildoppelschichten durch die Lösemittelschicht hinweg transferiert wird, wird in Kapitel 5 genauer analysiert.

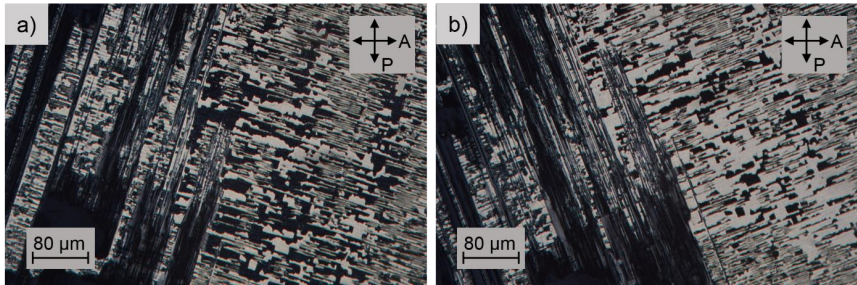


Abbildung 48: Domänentextur des Reinstoffs **G10inv** bei 40°C in 1.6 μm dicken Zellen zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Aufnahmen in a) und b) zeigen die Dunkelstellungen von Domänen entgegengesetzter Tilrichtungen.

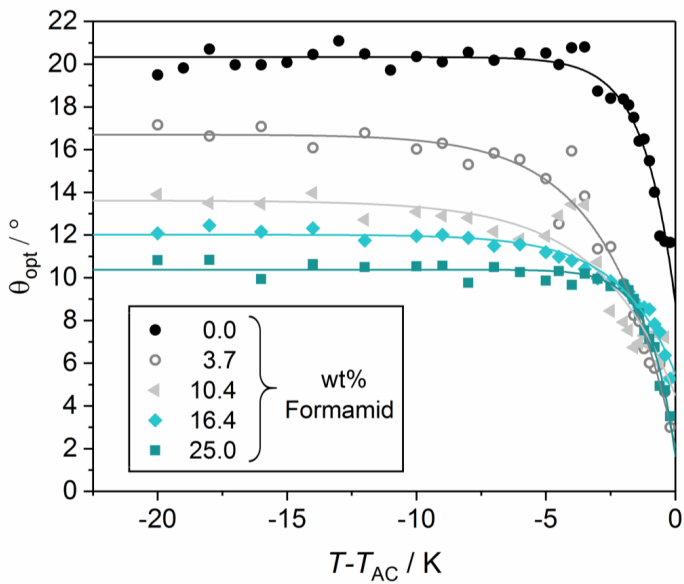


Abbildung 49: Temperaturabhängige optische Tiltwinkel  $\theta_{opt}(T-T_{AC})$  der lyo-SmC\* Phase im System **G10inv**/Formamid für ausgewählte Formamidkonzentrationen  $w$ . Auftragung relativ zur jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur  $T_{AC}$  in die lamellare  $\alpha^*$  Phase.

Die chirale lyotrope SmC\* Phase besitzt ebenso wie ihr thermotropes Analogon eine durch die Präzession des Direktors bedingte helikale Überstruktur, die die achirale oder racemische Variante der Phase nicht besitzt. In Proben, die wesentlich dicker sind als die Ganghöhe der Helix  $p$ , können regelmäßige Streifen, verursacht durch die Direktorpräzession, in der planaren Textur beobachtet werden. In Abbildung 50 ist die periodische Streifentextur der 16.5 wt% Formamidmischung in 250  $\mu\text{m}$  dicken Zellen gezeigt. Wie in Kapitel 3.2.5 erläutert, hängt der Abstand der Pitchlinien davon ab, ob auf die Mitte der Probe (Abbildung 50a) oder auf die Grenze zur oberen Glasplatte hin (Abbildung 50b) fokussiert wird. So entspricht der Unterschied zweier Linien in Abbildung 50a  $p/2$ , wohingegen er in Abbildung 50b direkt  $p$  entspricht. Der aus den Bildern ermittelte Pitch beträgt  $p = 4 \mu\text{m}$  und bewegt sich damit in derselben Größenordnung wie für thermotrope SmC\* Phasen [47,48,97].

Das temperatur- und konzentrationsabhängige Verhalten der helikalen Ganghöhe ist in Abbildung 51 für **G10inv** sowie für zwei Mischungen mit Formamid gezeigt. Nach dem Phasenübergang in die lyo-SmC\* Phase kommt es zunächst zu einem Anstieg und dann zu einem Abfall des Pitches, der dann 2 K unterhalb der Umwandlung einen konstanten temperaturunabhängigen Verlauf annimmt. Damit ist der Verlauf in der lyotropen SmC\* Phase wie der in einer thermotropen SmC\* Phase [47]. Betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit des Pitches, so ändert sich der Verlauf nur gering. Während der Reinstoff und die 10 wt% Mischung einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen und einen Pitch zwischen 2.8  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$  aufweist, beträgt er bei der 16.5 wt% Mischung 2.5 - 2.7  $\mu\text{m}$ , sinkt also mit steigendem Formamidanteil.

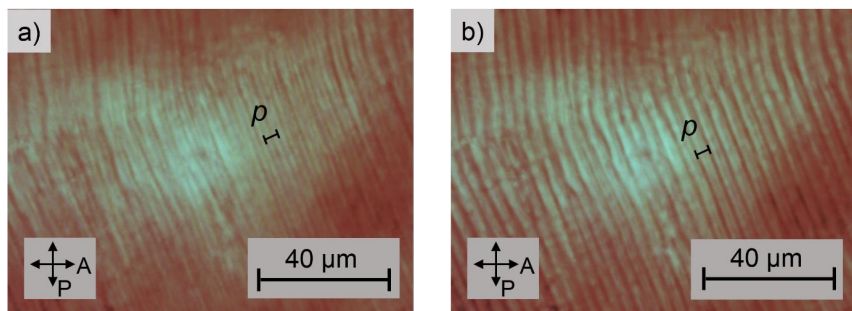


Abbildung 50: Die durch die helikale Verdrillung entstandene Streifentextur der chiralen lyotropen SmC\* Phase am Beispiel der 16.5 wt% Formamidmischung bei 64.1°C in 250  $\mu\text{m}$  dicken polyimidbeschichteten Zellen. a) Fokus auf der Zellmitte. b) Fokus auf Grenze zur oberen Glasplatte. Je nach Fokussierung entspricht die Differenz zweier Linien  $p/2$  (a)) oder direkt der Ganghöhe der Helix  $p$  (b)).

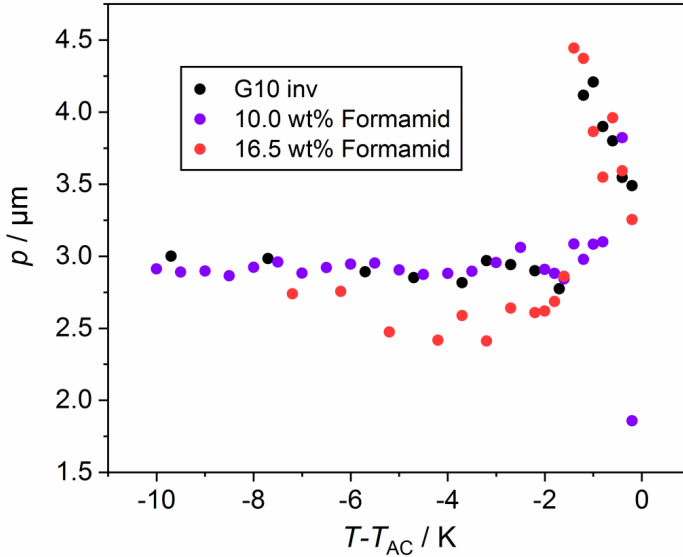


Abbildung 51: Temperaturabhängiger Verlauf des Pitches  $p(T-T_{AC})$  der lyo-SmC\* Phase für ausgewählte Mischungen des Systems **G10inv**/Formamid und den Reinstoff **G10inv**. Auftragung relativ zur jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur  $T_{AC}$  in die lyo-SmC\* Phase.

Dieses Verhalten, nur ausgeprägter, wurde auch im System **G10**/Formamid gefunden und widerspricht der Erwartung, dass der Pitch steigen sollte, da die Teilchendichte der chiralen Moleküle durch Zugabe von Lösemittel reduziert wird. Dies ist in anderen literaturbekannten Systemen mit lyotroper N\* Phase [98–100] oder auch thermotroper SmC\* Phasen mit unterschiedlichem Anteil an chiralem Dopanten der Fall [101,102]. Es existiert nur eine Publikation, die ein ähnliches Verhalten aufweist, jedoch wird hierfür keine Erklärung geliefert [103].

Für die lyotrope SmC\* Phase wurde in [20] als Erklärung zum einen eine mögliche Konkurrenz zwischen dem abnehmenden Verdrillungsvermögen durch Verminderung der chiralen Teilchendichte mit steigendem Lösemittelgehalt angeführt. Zum anderen wurde die abnehmende twistelastischen Konstante mit ansteigendem Lösemittelgehalt, welche eine Verdrillung der Schichten gegeneinander erleichtert als möglicher Grund genannt. Ebenso wie bei den Tiltwinkeln, stellt sich bei der helikalen Überstruktur die Frage, wie die Informationen über diese über die Lösemittelschichten hinweg vermittelt werden können. Hierauf soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

### 4.5.3 Vergleich des **G10inv**/Formamid und **G10**/Formamid Systems

Auch das System **G10inv**/Formamid soll nun im Vergleich zum Referenzsystem **G10**/Formamid betrachtet werden. In Abbildung 52 sind die Phasendiagramme beider Systeme gezeigt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich mehrerer Punkte.

Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass die flüssigkristallinen Zustände im neuen **G10inv**/Formamid System einen viel breiteren Raum einnehmen, als im Referenzsystem **G10**/Formamid. Sowohl der Konzentrations- wie auch der Temperaturbereich flüssigkristalliner Phasen ist im **G10inv**/Formamid System deutlich breiter als im System **G10**/Formamid, die Vielfalt der flüssigkristallinen Phasen ist jedoch deutlich reduziert: Im Unterschied zu **G10**/Formamid weist das System **G10inv**/Formamid weder kolumnare noch cholesterische Phasen auf. Beiden Systemen gemeinsam ist jedoch die  $L_{\alpha}^+$  und die Lyo-SmC\* Phase.

Die lyotrope SmC\* Phase im System **G10**/Formamid ist von 7 bis 25 wt% Formamid stabil und hat eine maximale Breite von ungefähr 20 K. Im System **G10inv**/Formamid hingegen ist die lyotrope SmC\* Phase über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich stabil und besitzt eine Temperaturbreite von 17 K bis 40 K. Dies ist, wie bereits in Kapitel 4.5.1 erläutert, durch das Auftreten der breiten thermotropen Phasen im Amphiphil **G10inv** bedingt. Die lamellare  $\alpha^*$  Phase ist hingegen in beiden Systemen ähnlich breit und stabil.

Das Auftreten thermotroper flüssigkristalliner Phasen im reinen **G10inv** beeinflusst das lyotrope Phasenverhalten und deren Stabilität enorm. Auch wenn in diesem Fall die Position der beiden Stickstoffatome im Vergleich zu **G10** nur geringfügig verändert wurden, hatte dies einen enorm starken Einfluss auf das Phasenverhalten und die Stabilität der lyotropen SmC\* Phase. Von einer lösemittelinduzierten lyotropen SmC\* Phase im **G10**/Formamid System führt in **G10inv** die Invertierung des Kerns zu einem amphotropen Material, welches sowohl thermotrop als auch lyotrop die SmC\* Phase ausbildet.



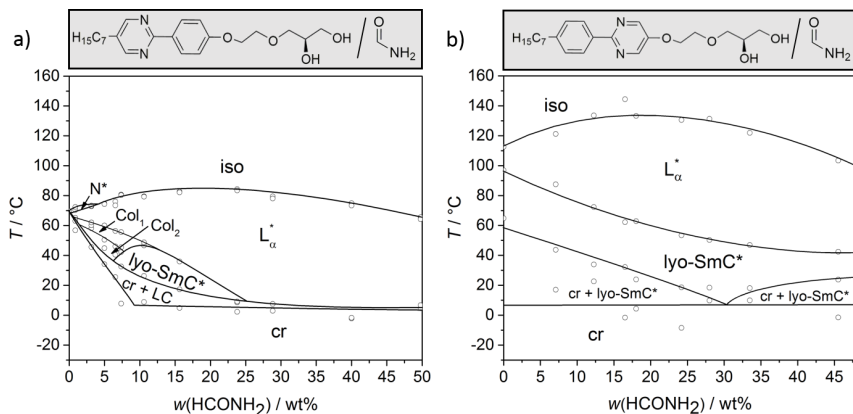


Abbildung 52: Links das Phasendiagramm des **G10**/Formamid System sowie rechts das Phasendiagramm des Systems **G10inv**/Formamid. Das Phasendiagramm in a) wurde aus [20] entnommen und die Temperaturskala in b) angepasst.

## 4.6 Resumé

In diesem Kapitel wurden basierend auf einer rationalen Designstrategie ausgehend vom Amphiphil **G10**, bei welcher nur sehr geringe Änderungen am Molekül vorgenommen wurden, zwei neue Amphiphile erhalten, die in der Lage sind, die seltene lyotrope  $\text{SmC}^*$  Phase zu bilden.

Es wurden drei neue Systeme mit einer  $\text{lyo-SmC}^*$  Phase gefunden, von denen zwei, **JP003**/Wasser sowie **G10inv**/Formamid, im Detail untersucht wurden. Damit konnten neue Einblicke und Erkenntnisse über die Bildung und Stabilität der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase gewonnen werden. Beide Systeme zeichnen sich durch einen Anstieg der lamellaren Gitterkonstanten mit steigendem Lösemittelanteil aus. Zwischen den Amphiphildoppelschichten bilden sich also separate Solvensschichten aus. Im System **G10inv**/Formamid kann mittels der Schichtreflexe der Röntgendiffraktogramme, welcher bis zu drei Ordnungen aufweist, auf eine hohe Translationsordnung geschlossen werden. Mithilfe linearer Anpassung der konzentrationsabhängigen lamellaren Gitterkonstanten konnte die Dicke der Amphiphildoppelschicht  $d_0$  und die Lösemittelschichtdicke  $d_s$  ermittelt werden. Die röntgenographisch ermittelten Werte für  $d_0$  und  $d$  passen sehr gut mit den berechneten überein. Die vereinfachten Annahmen, dass

die Doppelschichtdicke  $d_0$  im wesentlichen temperaturabhängig aber konzentrationsunabhängig ist, während die Solvensschichtdicke  $d_s$  von der Solvenskonzentration aber praktisch nicht von der Temperatur abhängt, konnte damit bestätigt werden. Die Messungen des optischen Tiltwinkels im **G10inv**/Formamid System zeigten eine Abnahme mit steigendem Formamidgehalt, wobei es ab einer Mischung von 25 wt% zu einer Sättigung von  $10^\circ$  kommt. Wie auch schon vom System **G10**/Formamid bekannt, liess sich eine leichte Konzentrationsabhängigkeit der helikalen Ganghöhe  $p$  feststellen. Diese wird bei höherem Formamidgehalt kleiner.

Die Verlängerung des Ethylenglykospacers des Amphiphils **G10** führte im System **JP003**/Wasser im Vergleich zum Referenzsystem **G10**/Wasser zu einer Destabilisierung der lyotropen SmC\* Phase und des flüssigkristallinen Aggregatzustandes. Eine weitere Verlängerung des Ethylenglykospacers wie im Amphiphil **JP002** führt, wie in den Voruntersuchungen gezeigt, zu einer kompletten Destabilisierung der getilteten Phase. Das Referenzamphiphil **G10** besitzt also die optimale Spacerlänge<sup>11</sup> um die solvensinduzierte lyotrope SmC\* Phase auszubilden.

Die Invertierung des Kerns führt im System **G10inv**/Formamid hingegen zu einer sehr breiten und stabilen SmC\* Phase - sowohl thermotrop im reinen Amphiphil **G10inv**, als auch im lyotropen Zustand. Die SmC\* Phase kann durch Kerninvertierung also so stabilisiert werden, dass ein amphotropes Material entsteht.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel ergaben, dass die Bildung und Stabilität der lyotropen SmC\* Phase sehr sensitiv auf kleinste Veränderungen in der Molekülstruktur reagieren. Es konnten hierbei zwei neue Amphiphile gefunden werden, die mit geeignetem Lösemittel in der Lage sind, die seltene lyotrope SmC\* Phase auszubilden.

---

<sup>11</sup> Weitere Variationen des Spacers wurden in Referenz [20] untersucht.

## 5 Einblicke in den Direktorkorrelationsprozess zwischen den Amphiphildoppelschichten

Die Existenz eines makroskopisch beobachtbaren Tiltwinkels in der lyo-SmC\* Phase erfordert, dass die Tiltrichtungen der Amphiphile in den einzelnen Doppelschichten über makroskopische Längen korrelieren (sog. synkline Korrelation).

In diesem Kapitel sollen tiefere Einblicke in den Mechanismus dieser Tiltrichtungskorrelation zwischen verschiedenen Amphiphildoppelschichten gewonnen werden. Zu Anfang wird der Ursprung des Tiltwinkels mittels polarisierter Raman-Spektroskopie am System **G10**/Formamid untersucht. Ausgehend von den Untersuchungen von Johanna Bruckner, die zeigten, dass Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich eine wichtige Rolle im Tiltkorrelationsprozess spielen, werden Messungen mit komplett deuteriertem (deut.) Formamid und **G10** durchgeführt. Bei unterschiedlichem Verhalten der Systeme **G10**/Formamid und **G10**/deut. Formamid kann der Unterschied nur auf die Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks zurückgeführt werden. Einige der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden bereits in [44] veröffentlicht.

### 5.1 Spezielle Grundlagen

#### 5.1.1 Die Wasser/Membran Grenzfläche

Wie bereits in der Einleitung erwähnt treten lyotrop-flüssigkristalline Strukturen auch in biologischen Systemen auf. Die Zellmembran ist ein solches Beispiel. Sie besteht in der Hauptsache aus einer Phospholipiddoppelschicht, die mit Wasser umgeben ist. Es ist gut untersucht, dass Amphiphildoppelschichten mittels sogenannten Hydratationswechselwirkungen miteinander interagieren [104–109]. Bei interlamellaren Abständen von ca. 5–20 Å ist die Hydratationskraft die dominante abstoßende Kraft zwischen den Doppelschichten und nimmt exponentiell über eine charakteristische Länge von 2–4 Å ab. Experimentelle [110–112],

molekulardynamische [113–115] und theoretische [116,117] Untersuchungen zeigten, dass die Hydratationskraft aus der Wechselwirkung der Phospholipid Kopfgruppen und den Wassermolekülen herrührt. Hierbei findet eine Modifizierung des Wasserstoffbrückennetzwerks statt, so dass die Wassermoleküle an der Grenzfläche eine Orientierungsordnung über eine Länge von 1 nm, ausgehend von den Amphiphilkopfguppen, besitzen.

### 5.1.2 Solvensexperimente mit G10

In lyotropen Systemen sind getiltete Phasen sehr ungewöhnlich und treten selten auf, da das Vorhandensein eines makroskopischen Tiltwinkels zwei Voraussetzungen bedingt. Zum einen müssen die Amphiphile innerhalb einer Schicht eine einheitliche Neigungsrichtung besitzen. Zum anderen müssen diese Neigungsrichtungen synklin langreichweitig korreliert sein. Damit ist eine langreichweitige interlamellare Direktorkorrelation durch die Lösemittelschicht hinweg Bedingung für die Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase.

In den in [20] durchgeführten Solvensexperimente mit dem Amphiphil **G10**, konnte die lyotrope SmC\* Phase nur in Mischungen mit Wasser oder Formamid beobachtet werden. Die verwendeten Lösemittel waren u.a. die beiden letztgenannten, *N*-Methylformamid (NMF), *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Ethylenglykol. Eine plausible Erklärung, wieso nur mit Wasser oder Formamid und nicht mit den anderen Lösemitteln die lyotrope SmC\* Phase gebildet wird, liegt in der Dichte des Wasserstoffbrückennetzwerks im Lösemittel. In Tabelle 5 ist die Teilchendichte  $n_p$  und die Anzahl der Donoratome für ein Wasserstoffbrückennetzwerk der Lösemittel gelistet.

Wasser, Formamid und Ethylenglykol sind durch ihre beiden Donoratome in der Lage ein Wasserstoffbrückennetzwerk auszubilden. Anders verhält es sich hingegen mit NMF, welches nur Wasserstoffbrückenketten und DMF, welches keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Beim Betrachten der Teilchendichte sind die Werte von Wasser und Formamid am höchsten, gefolgt von Ethylenglykol. Die Dichte der Wasserstoffbrücken ist jedoch nicht hoch genug, um die lyotrope SmC\* Phase auszubilden. Die aus diesen Solvensvariationen abgeleitete Vermutung, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk eine wichtige Rolle in der Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase spielt, wurde bis jetzt jedoch nicht eingehender untersucht.

Tabelle 5: Molare Masse, Dichte und daraus berechneten Teilchendichte  $n_p = \rho \cdot N_A / M$  der verwendeten Lösemittel. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde die Daten [118] entnommen.

Lösemittel	Molare Masse $M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Dichte (25°C) $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Teilchendichte $n_p / \text{cm}^{-3}$	Anzahl der Donoratome pro Molekül
Wasser	18.02 [119]	0.997 [119]	$3.266 \cdot 10^{22}$	2
Ethylenglykol	62.07	1.113	$1.080 \cdot 10^{22}$	2
Formamid	45.04	1.134	$1.516 \cdot 10^{22}$	2
NMF	59.07	1.011	$1.031 \cdot 10^{22}$	1
DMF	73.10	0.944	$0.777 \cdot 10^{22}$	0

## 5.2 Der Ursprung der Direktorneigung

Um den Ursprung der Direktorneigung zu klären und zu zeigen, dass die Amphiphile in der Doppelschicht tatsächlich geneigt sind, wurden polarisierte Raman-Messungen durchgeführt. Mit dieser Methode ist es möglich eine einzelne Schwingung zu betrachten und diese mit Hilfe des Mikroskops innerhalb einer Monodomäne, also einer Domäne mit einheitlicher Direktorneigungsrichtung, zu untersuchen. Damit ist es möglich Informationen über einzelne Molekülsegmente zu erhalten und deren Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$  und  $\langle P_4 \rangle$  zu berechnen. Für die Messungen wurde das **G10**/Formamid System verwendet, da Formamidmischungen zum einen besser handhabbar als Wassermischungen sind und dieses System größere und besser orientierte Domänen in 1.6  $\mu\text{m}$  dicken Zellen bildet als die anderen untersuchten Systeme. Im Speziellen wurde eine Schwingung im Phenylpyrimidinkern untersucht, welche parallel zur Längsrichtung des Kerns erfolgt und damit die Richtung der maximalen Absorption die mittlere Richtung  $\mathbf{n}_k$  der Kerne angibt. Dabei sollte die Richtung der Kerne auch halbwegs der Moleküllängsachse entsprechen. Die Messungen spiegeln die Orientierung der aromatischen Kerne wider.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Benzol durch die uniaxiale Schwingung zweier C-C Bindungen in einem Bereich von  $\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_k = 1600 - 1615 \text{ cm}^{-1}$  Raman-aktiv ist und Pyrimidin durch die uniaxiale Schwingung der C-N Bindung eine Raman-Aktivität bei einer

Verschiebung von  $\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_k = 1550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Die C-C Bindung zwischen Benzolring und Pyrimidin zeigt bei  $\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_k = 1250 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  seine Raman-Aktivität [120,121].

Das Raman-Spektrum des Amphiphils **G10** ohne Lösemittel ist in Abbildung 53a mit Glättung und korrigierter Basislinie gezeigt. Die rot markierte Schwingung (Abbildung 53a,b) ist die untersuchte C-N Kernschwingung bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$ . In Abbildung 54 ist die Domänenstruktur einer Mischung mit 14.8 wt% Formamid zwischen gekreuzten Polarisatoren gezeigt. Die dunklen und hellen Domänen besitzen jeweils eine einheitliche Orientierung des Direktorneigungswinkels. Während der winkelabhängigen Messungen wird innerhalb einer Domäne mit einheitlicher Orientierung gemessen, welche groß genug (mind.  $8-10 \mu\text{m}$  im Durchmesser) ist, um sie mit dem Laser zu vermessen. Bei den Messungen wurde wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben vorgegangen.

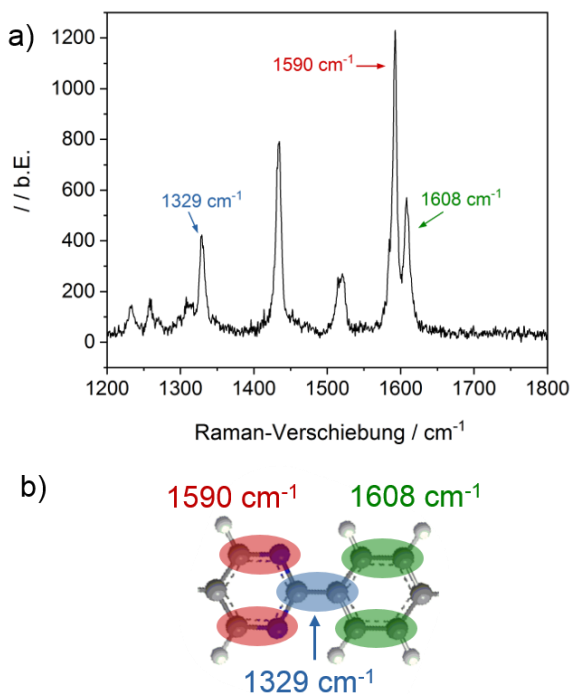


Abbildung 53: a) Geglättetes und basislinienkorrigiertes Raman-Spektrum des reinen Amphiphils **G10**. b) Raman-aktive Valenzschwingung des Phenylpyrimidins [120,121] Im Weiteren wurde die C-N Valenzschwingung bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$  untersucht.

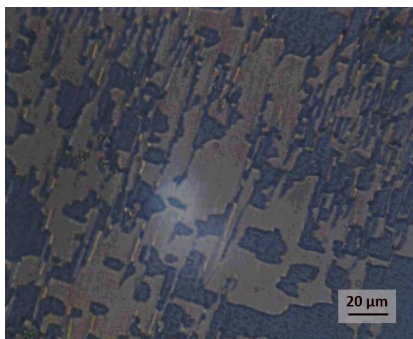


Abbildung 54: Domänentextur der 14.8 wt% Formamid/G10 Mischung unter dem Polarisationsmikroskop. Die Messungen wurden innerhalb einer gut orientierten Domäne durchgeführt.

Die winkelabhängigen, normierten Intensitäten der polarisierten Raman-Messungen sind in Abbildung 55 gezeigt. Die schwarzen Punkte wurden mit parallelen Polarisatoren  $I_{zz}$ , die roten Punkte mit gekreuzten Polarisatoren  $I_{yz}$  gemessen. Die normierten Intensitäten wurden mithilfe der Gleichungen (19) und (20) (schwarze und rote Kurve) an die Messpunkte angepasst. Abbildung 55a zeigt die Ergebnisse für die 20 wt% Formamid Mischung in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase. Die höchste Raman-Intensität wurde parallel zu Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  gemessen. Die Schichtnormale ist durch die Reibrichtung der verwendeten SSFLC Zellen vorgegeben, da die Richtung der untersuchten Schwingung in etwa der Moleküllängsachse entspricht. Wie für die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase erwartet, sind die Phenylpyrimidinkerne im Mittel parallel zu  $\mathbf{k}$  orientiert. Der Direktor der Amphiphilkerne  $\mathbf{n}_k$  ist in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase parallel zur Schichtnormalen  $\mathbf{k}$ . Als Fitparameter wurden die Orientierungsordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle = 0.61$  und  $\langle P_4 \rangle = 0.23$  sowie die differentielle Polarisierbarkeit  $r = -0.12$  erhalten.

In der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase der 14.8 wt% Formamid bei 23°C in Abbildung 55b schließen die Richtung der höchsten Intensität  $\mathbf{n}_k$  und  $\mathbf{k}$  den Winkel  $\theta_{\text{Raman}}$  ein, was ein direkter Beleg für die Amphiphilneigung in der lyo- $\text{SmC}^*$  Phase ist. Dies unterstreicht das analoge Verhalten zwischen der untersuchten lyotropen Phase und der thermotropen  $\text{SmC}^*$  Phase. Der Neigungswinkel der Molekülkerne  $\theta_{\text{Raman}}$  beträgt 26.6° und stimmt damit sehr gut mit dem optisch gemessenen Tiltwinkel  $\theta_{\text{opt}} = 25.8^\circ$  überein. Gleiches wurde auch in [122] beobachtet. Dies zeigt, dass die Amphiphile tatsächlich innerhalb der Doppelschicht geneigt sind und dass die Neigung der aromatischen 2-Phenylpyrimidinkerne maßgeblich zum optischen Tiltwinkel beiträgt.

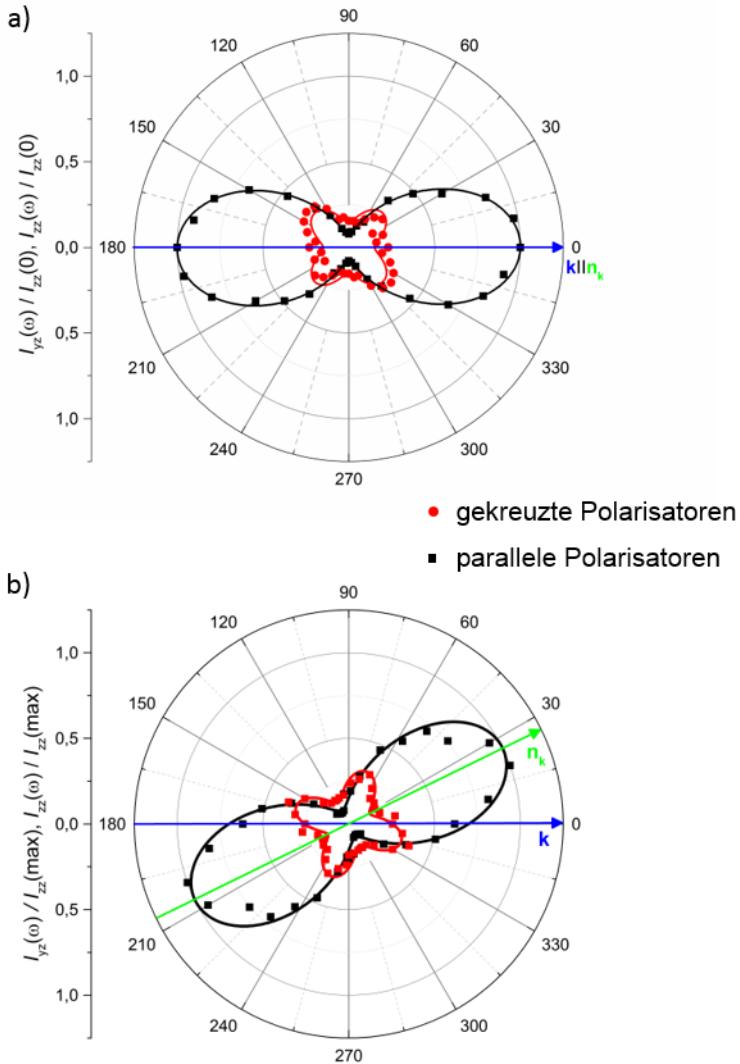


Abbildung 55: Polare Auftrugungen der winkelabhängigen normierten Intensitäten der polarisierten Raman-Messungen der Kernschwingung bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  mit parallelen (■) und gekreuzten (●) Polarisatoren. Die jeweiligen normierten Intensitäten wurden mithilfe von Gleichung (19) (—) und Gleichung (20) (—) angepasst. a) 20 wt% Formamidmischung in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase bei  $25^\circ\text{C}$ . Hierbei ist der Direktor der Phenylpyrimidinkerne  $\mathbf{n}_k$  parallel zur Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  orientiert. b) 14.8 wt% Formamidmischung der getilteten lamellaren Phase bei  $23^\circ\text{C}$ .  $\mathbf{n}_k$  ist hier um den Winkel  $\theta_{\text{Raman}} = 26.6^\circ$  relativ zur Schichtnormalen geneigt. Mit Genehmigung aus [44]. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.



Die erhaltenen Orientierungsordnungsparameter betragen  $\langle P_2 \rangle = 0.6$  und  $\langle P_4 \rangle = 0.32$ .<sup>12</sup> Diese liegen durchaus im Bereich der mit dieser Methode bestimmten Orientierungsordnungsparameter für thermotrope smektische Flüssigkristalle [5].

### 5.3 Deuterierungseffekt

In der lyotropen SmC\* Phase sind Amphiphildoppelschichten durch Lösemittelschichten voneinander getrennt. Der Mechanismus, wie die Neigungsrichtung des Direktors über die Lösemittelschicht hinweg zwischen den Doppelschichten korreliert wird, ist bislang rätselhaft. In diesem Abschnitt soll dieser Mechanismus der interlamellaren Direktorkorrelation thematisiert werden. In Abschnitt 5.1 wurde bereits erwähnt, dass in biologischen Systemen das an die Membran gebundene Wasser eine anisotrope Ordnung besitzt. Auch bei der Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase scheinen Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle zu spielen. Um die Bedeutung der Wasserstoffbrücken für die Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase untersuchen zu können, wird das Referenzsystem **G10**/Formamid (**G10**/HCONH<sub>2</sub>) mit dem System **G10**/deut. Formamid (**G10**/DCOND<sub>2</sub>) verglichen. Hierbei werden die gemessenen Tiltwinkel, Schichtdicken sowie die Phasenübergangstemperaturen der Systeme gegenübergestellt. Beide Systeme unterscheiden sich dabei nur in der Deuterierung und damit in der Dynamik ihres Wasserstoffbrückennetzwerks, da hierdurch die Eigenschwingungen des Wasserstoffbrückennetzwerks zu geringeren Wellenzahlen hin verschoben ist [123,124].

#### 5.3.1 Phasendiagramm

Um feststellen zu können, ob die Deuterierung des Wasserstoffbrückennetzwerks einen Effekt auf das Phasendiagramm besitzt, wurden die Phasenübergänge des Systems mit deuteriertem Formamid gemessen. Zunächst sollen jedoch die charakteristischen Texturen des Systems gezeigt werden, welche in Abbildung 56 dargestellt sind. In Abbildung 56a und Abbildung 56b sind die beiden kolumnaren Phasen durch die typische Mosaiktextur zu erkennen. Während in Abbildung 56a eine Domäne eine einheitliche Farbe aufweist, kommt es in der Col<sub>2</sub> zu einer gebrochenen Mosaiktextur. Die typischen Texturen der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in unterschiedlichen Geometrien sind in Abbildung 56c und Abbildung 56e gezeigt. Die pseudo-isotrope Orientierung der Phase (Abbildung 56c) führt zu einer *oily streaks* Textur, wie sie sehr häufig

---

<sup>12</sup> Die differentielle Polarisierbarkeit für die SmC\* Phase beträgt  $r = -0.16$ .

in lyotropen Systemen auftritt. In einer planaren Geometrie, wie in Abbildung 56e gezeigt, bildet die Mischung eine charakteristische Fächertextur aus. Wird das System in die lyotrope SmC\* Phase abgekühlt, werden in Abbildung 56d und Abbildung 56f für die beiden Geometrien typische Texturen beobachtet. Die aus Abbildung 56c durch Kühlen erhaltene quasi-homeotrope Schlierentextur der lyotropen SmC\* Phase ist in Abbildung 56d gezeigt. Die planare Orientierung der lyo-SmC\* Phase in Abbildung 56f zeigt die gebrochene Fächertextur, die sich durch Abkühlen aus Abbildung 56e ergibt. Hierbei ist durch den Farbwechsel auch eine starke Änderung der Doppelbrechung erkennbar [53]. Pitchlinien, die auf die helikale Ganghöhe schließen lassen, konnten hier nicht beobachtet werden, da der Abstand der beiden Glasplatten kleiner als der SmC\*-pitch ist. Die Textur der cholesterischen Phase ist im Anhang (A3) im Zusammenhang mit der selten auftretenden sogenannten *re-entrant* cholesterischen Phase gezeigt.

Nachdem die unterschiedlichen auftretenden flüssigkristallinen Phasen des **G10/DCOND<sub>2</sub>** Systems durch Polarisationsmikroskopie charakterisiert wurden, sind die Phasenübergänge des Systems im Phasendiagramm in Abbildung 57 gezeigt. Um das hier untersuchte deuterierte System mit dem nicht-deuterierten Referenzsystem **G10/HCONH<sub>2</sub>** vergleichen zu können, wurden beide Phasendiagramme als Molenbruch  $x$  bezogen auf das Lösemittel statt üblicherweise in Gewichtsprozent aufgetragen. In Abbildung 57a ist das System **G10/HCONH<sub>2</sub>** und in Abbildung 57b das hier untersuchte System **G10/DCOND<sub>2</sub>** gezeigt. In beiden Systemen treten die gleichen thermodynamisch stabilen flüssigkristallinen Phasen auf.

Die Topologie des Phasendiagramms wird durch die Deuterierung des Lösemittels nicht grundsätzlich verändert. Die Phasenübergangstemperatur in die isotrope Phase ist im System mit Formamid tendenziell wenige Grad höher als im deuterierten Fall. Durch die Deuterierung kommt es zu einer deutlichen Destabilisierung der lyo-SmC\* Phase. Ihr Existenzgebiet wird um ca. 30% verringert. Die Deuterierung besitzt ebenfalls einen Effekt auf die kolumnare Phase und die L<sub>α</sub>\* Phase, jedoch ist dieser nicht so stark ausgeprägt wie im Fall der lyotropen SmC\* Phase. Dies zeigt, dass die Deuterierung des Lösemittels bzw. des Wasserstoffbrückennetzwerks einen starken Einfluss auf die lyotrope SmC\* Phase ausübt. Die Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks ist also essentiell für die Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase. Damit spielen die Dichte und die Dynamik des Netzwerks eine tragende Rolle in der Ausbildung und der Stabilität der lyotropen SmC\* Phase.

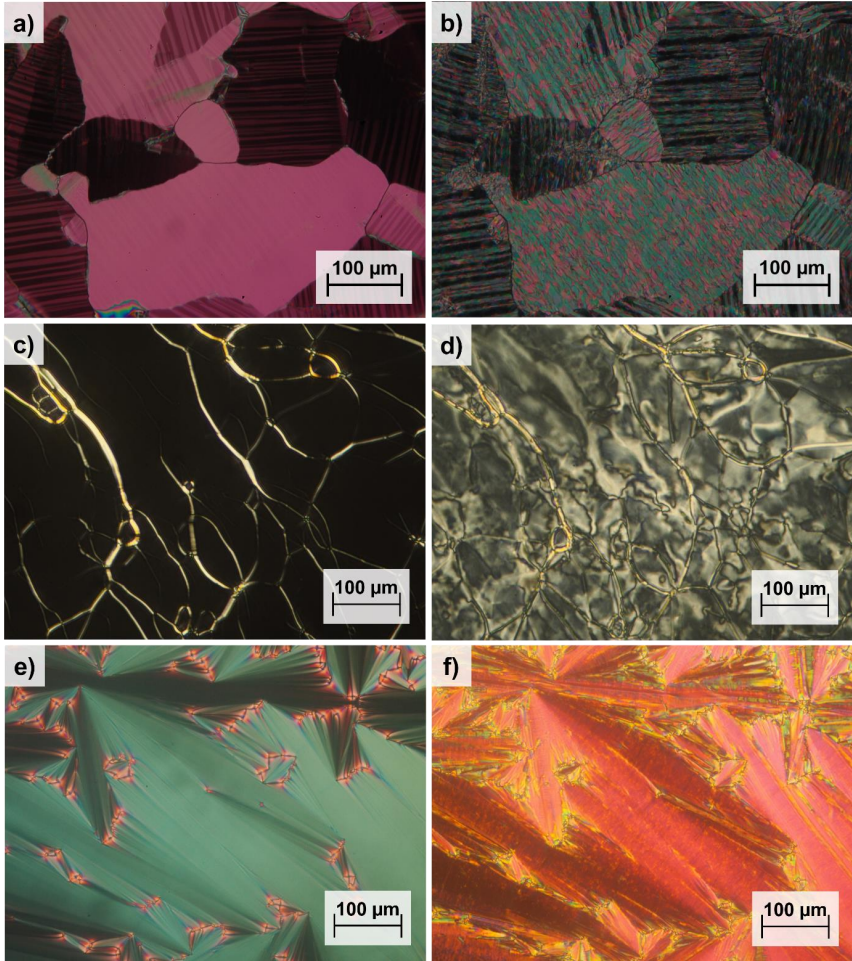


Abbildung 56: Die unterschiedlichen Texturen des **G10/deut. Formamid Systems**. In a) und b) die beiden nicht näher untersuchten kolumnaren Phasen Col<sub>1</sub> (59,3°C) und Col<sub>2</sub> (55°C) der 1.82 wt% deut. Formamid Mischung. Diese zeichnen sich durch ihre Mosaiktextur aus. c) Die *oily streaks* Textur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase bei 51,2°C. d) Die Schlierentextur der lyotropen SmC\* Phase der gleichen Mischung wie in c) bei 21,7°C. e) Die Fächertextur der lamellaren  $\alpha^*$  Phase bei 42,3°C. f) Die durch Abkühlen aus e) erhaltene gebrochene Fächertextur der lyo-SmC\* Phase bei 22:5°C. c)-f) 17,53 wt% deut. Formamid Mischung.

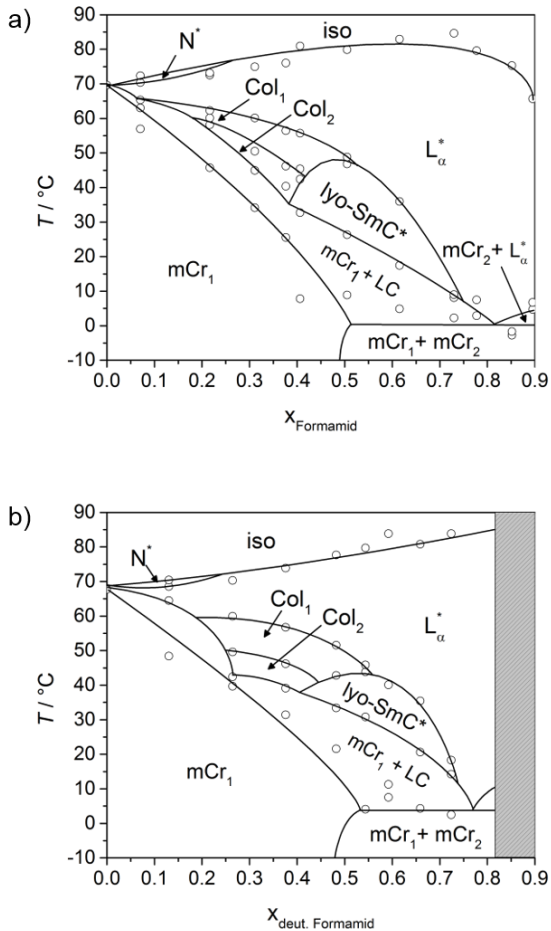


Abbildung 57: a) Phasendiagramm des Systems **G10**/Formamid. b) Phasendiagramm des Systems **G10**/deut: Formamid. Für die Vergleichbarkeit wurden beide Phasendiagramme nicht wie in lyotropen Systemen üblich in Gewichtsprozent sondern über den Molenbruch  $x$  des Lösemittels aufgetragen. Das Zweiphasengebiet zwischen den flüssigkristallinen Phasen und der isotropen Phase wurde zu Bewahrung der Übersicht nicht eingezeichnet. Die Phasenübergangstemperaturen in a) wurden aus [20] entnommen. Der grau schraffierte Bereich wurde nicht untersucht.

### 5.3.2 Direktorneigungswinkel

Die Direktorneigungswinkel des Systems **G10**/DCOND<sub>2</sub> wurden am Polarisationsmikroskop in 1.6  $\mu\text{m}$  Zellen mit einer Beschichtung aus Nylon bestimmt. Wie in Abbildung 58 anhand der 15.7 wt% Mischung gezeigt, sieht man deutlich und gut orientiert die unterschiedlichen Domänen zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die optischen Tiltwinkel der vier vermessenen Mischungen sind in Abbildung 59 gegen die Temperatur relativ zum Phasenübergang in die lyo-SmC\* Phase aufgetragen.<sup>13</sup> Hier zeigt sich derselbe Trend wie auch schon in den Systemen **G10**/Formamid und **G10<sub>inv</sub>**/Formamid. Je mehr deuteriertes Formamid in einer Mischung enthalten ist, d.h. je dicker die Lösemittelschicht wird, desto kleiner ist ihr Sättigungstiltwinkel. Während die 15.7 wt% Mischung einen Sättigungstiltwinkel von 23.3° besitzt, weist die 23.9 wt% Mischung einen Sättigungstilt von 10.8° auf. Eine Erhöhung des Lösemittelgehalts hat also eine Erniedrigung des optischen Tiltwinkels zur Folge. Der Tiltwinkel direkt nach dem Phasenübergang beträgt bei Mischungen mit niedrigem Solvensgehalt ca. 17°, während  $\theta_{\text{opt}}$  bei Mischungen mit hohem Formamidanteil Werte von ca. 7° annimmt. Dies zeigt, dass sich die Ordnung der Phasenumwandlung von der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in die lyotrope SmC\* Phase mit zunehmendem Solvensgehalt von erster Ordnung hin zu zweiter Ordnung verschiebt. Somit besitzen die Mischungen des **G10**/DCOND<sub>2</sub> Systems das gleiche Verhalten wie die des **G10**/HCONH<sub>2</sub> Systems.

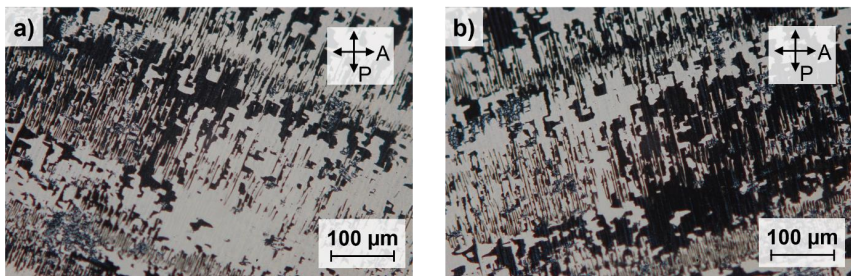


Abbildung 58: Die Mischung von **G10** mit 15.7 wt% deuteriertem Formamid in 1.6  $\mu\text{m}$  Zellen mit einer Beschichtung Nylon (einseitig gerieben) zwischen gekreuzten Polarisatoren. a) und b) zeigen die Dunkelstellungen von Domänen entgegengesetzter Tiltrichtungen.

<sup>13</sup> Diese Messungen wurden, ebenso wie einige der röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der lamellaren Gitterkonstanten  $d$ , von Vanessa Frnk im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.

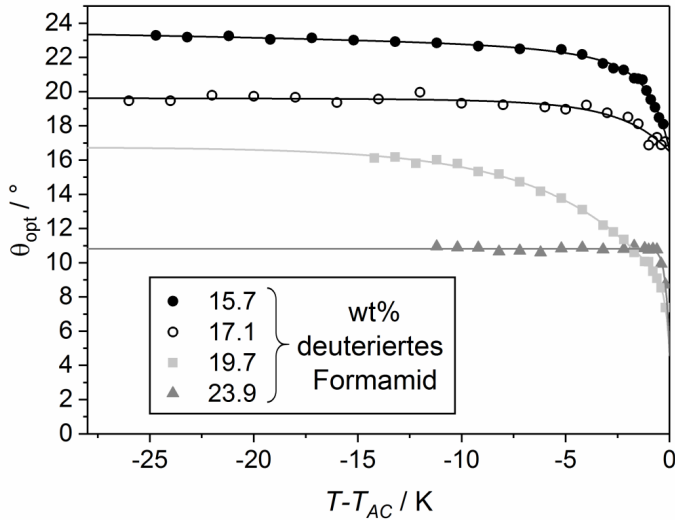


Abbildung 59: Auftragung der optischen Tiltwinkel  $\theta_{opt}(T-T_{AC})$  von vier Mischungen des **G10/DCOND<sub>2</sub>** Systems gegen die Temperatur  $T-T_{AC}$  relativ zum Phasenübergang von der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in die lyotrope SmC\* Phase.

Um nun zu prüfen, ob die Deuterierung des Wasserstoffbrückennetzwerks einen Effekt auf den Direktorneigungswinkel besitzt, werden die gemessenen Neigungswinkel mit denen des Referenzsystems **G10/HCONH<sub>2</sub>** verglichen. Die in Abbildung 59 gezeigten Mischungen wurden so angesetzt, dass sie äquimolar zu ausgewählten Mischungen des nicht deuterierten Systems sind. Das heißt, dass das Verhältnis von Amphiphil- zu Solvensmolekülen sowohl im deuterierten als auch im undeuterierten System das gleiche ist.

Dadurch können nun die optischen Tiltwinkel der jeweils äquimolaren Mischungen verglichen werden. Dies wird in Abbildung 60 anhand von vier äquimolaren Mischungspaaren dargestellt. Bei allen Messungen fällt auf, dass die gesättigten optischen Tiltwinkel der deuterierten Mischungen immer deutlich unter jenen des Referenzsystems liegen. Die Differenz der Sättigungstiltwinkel eines Mischungspaares liegt zwischen  $4.2^\circ$  und  $4.6^\circ$ .

Gemessen an den optischen Tiltwinkeln des Referenzsystems **G10/HCONH<sub>2</sub>** aus [20] beträgt die relative Herabsetzung des Tiltwinkels durch die Deuterierung des Formamids ca. 16% in Abbildung 60a und nimmt kontinuierlich bis zu fast 30% in Abbildung 60d zu. Prozentual

gesehen ist also die Abnahme des optischen Tiltwinkels durch die Deuterierung größer, je mehr Lösungsmittel in einem Mischungspaar enthalten ist.

Dieser Trend ist in Abbildung 61 verbildlicht. Hier sind die Verläufe der Sättigungstiltwinkel beide Systeme in Abhängigkeit des Lösemittelgehalts mit einer linearen Anpassung. Die Steigung der Geraden  $\theta(w)$  ist im deuterierten Fall größer, d.h.  $\theta$  nimmt mit  $w$  stärker ab, als im nicht-deuterierten Fall.

Die Deuterierung des Wasserstoffbrückennetzwerks besitzt demnach einen deutlichen Einfluss auf den Direktorungswinkel. Dies stellt einen weiteren experimentellen Befund dafür dar, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk eine entscheidende Rolle für den Mechanismus der langreichweitigen interlamellaren Direktorkorrelation spielt.

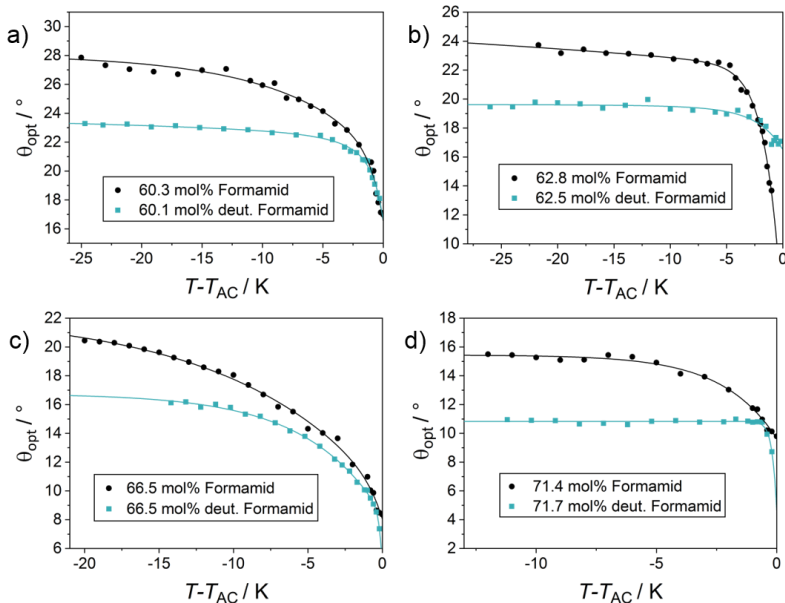


Abbildung 60: Auftragung der optischen Tiltwinkel  $\theta_{\text{opt}}$  gegen die relative Temperatur zum Phasenübergang in die lyotrope  $\text{SmC}^*$  Phase  $T - T_{AC}$  äquimolarer Mischungen der beiden Systeme **G10**/DCOND<sub>2</sub> und **G10**/HCONH<sub>2</sub>. Tiltwinkel des **G10**/Formamid Systems in a) und d) wurden aus [20] entnommen.

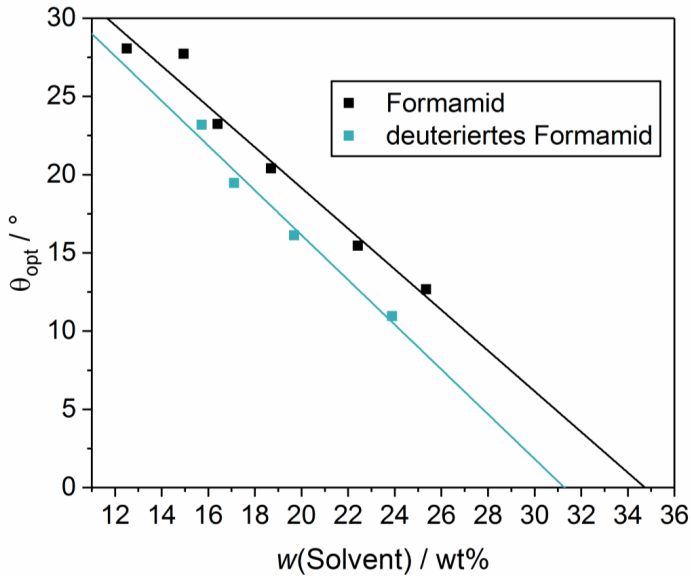


Abbildung 61: Vergleich der Sättigungstiltwinkel unterschiedlicher Mischungen der Systeme **G10**/Formamid und **G10**/deut. Formamid.

## 5.4 Resumé

In diesem Kapitel wurde der Mechanismus der interlamellaren Direktorkorrelation untersucht. Durch polarisierte Raman-Spektroskopie sowie Messungen mit deuteriertem Formamid konnte ein tieferer Einblick in die interlamellare Korrelation des Direktorneigungswinkels gewonnen werden. Durch die winkelabhängigen Untersuchungen der Kernschwingung mittels polarisierter Raman-Spektroskopie im System **G10**/Formamid konnte gezeigt werden, dass die Kerne in den Amphiphildoppelschichten tatsächlich geneigt sind. Die Neigung des Kerns trägt dabei maßgeblich zum optischen Tiltwinkel bei. Der aromatische 2-Phenylpyrimidinkern ist damit essentiell für die Ausbildung der lamellaren SmC\* Phase. Die durch die Anpassung der winkelabhängigen Messwerte erhaltenen Werte des Orientierungsordnungsparameters  $\langle P_2 \rangle$  zeigten, dass diese sich im Bereich von thermotropen smektischen Phasen bewegen.

Nach der Klärung des Ursprungs der Direktorneigung wurde durch die Verwendung von deuteriertem Formamid bzw. durch die Deuterierung des Wasserstoffbrückennetzwerks die Rolle der Wasserstoffbrücken und ihrer Dynamik für die langreichweitige interlamellare



Direktorkorrelation in der lyotropen SmC\* Phase untersucht. Das System **G10**/deut. Formamid wurde hierbei mit den Messungen im Referenzsystem **G10**/Formamid verglichen. Hierbei konnten für die gemessenen optischen Tiltwinkel sowie für das Phasendiagramm ein Unterschied zwischen nicht-deutertem und deutertem System festgestellt werden. Die lyotrope SmC\* Phase wird im Phasendiagramm durch die Deuterierung deutlich destabilisiert und reagiert damit sensibel auf Änderung der Dynamik im Wasserstoffbrückennetzwerk. Die Dynamik des Netzwerks spielt für die Ausbildung und die Phasenstabilität der lyotropen SmC\* Phase eine tragende Rolle.

Der Vergleich der Tiltwinkel ergab, dass die Deuterierung des Wasserstoffbrückennetzwerks einen deutlichen Einfluss auf den Direktorneigungswinkel besitzt. Dies stellt einen weiteren experimentellen Befund dafür dar, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk eine entscheidende Rolle für den Mechanismus der langreichweitigen interlamellaren Direktorkorrelation spielt.



## 6 Untersuchungen zum Phasenübergang der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare $\alpha^*$ Phase

Die vergleichsweise einfache Topologie des Phasendiagramms **G10inv**/Formamid erlaubt es, den Phasenübergang von der lyo-SmC\* Phase in die  $L_\alpha^*$  Phase auf zwei unterschiedlichen Wegen herbeizuführen (s. Abbildung 62): durch eine reine Temperaturerhöhung bei konstanter Solvenskonzentration oder durch eine Erhöhung der Solvenskonzentration bei konstanter Temperatur beispielhaft gekennzeichnet [96].

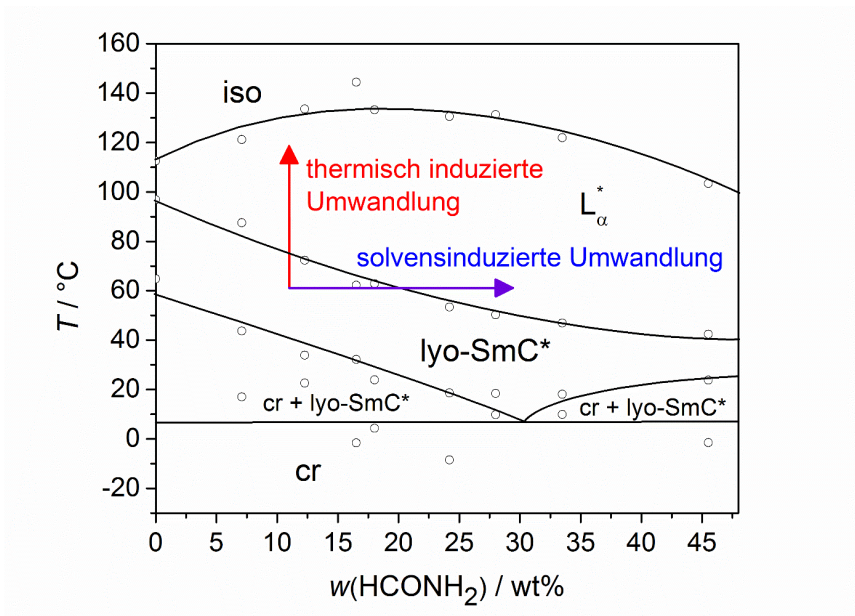


Abbildung 62: Im Phasendiagramm des untersuchten Systems **G10inv**/Formamid wurden hier zur Veranschaulichung und zum Verständnis der weiteren Vorgehensweise mit einem roten Pfeil die thermisch induzierte Umwandlung einer bestimmten Mischung und mit blau die solvensinduzierte Umwandlung bei einer konstanten Temperatur beispielhaft gekennzeichnet [96].

Temperatur. Im Folgenden wird der erste Weg als “thermisch induzierte (oder auch temperatur-induzierte) Umwandlung“, der zweite Weg als “solvensinduzierte (oder auch lösemittel-induzierte) Umwandlung“ bezeichnet.

Die thermisch induzierte lyo-SmC\*-L<sub>α</sub> Umwandlung im System **G10**/Formamid wurde bereits von J. Bruckner [20] eingehend beschrieben. Erste Untersuchungen der solvensinduzierten Umwandlung im System **G10inv**/Formamid werden in diesem Kapitel vorgestellt und zeigen, dass sich die solvensinduzierte Umwandlung grundsätzlich vom thermisch induzierten Fall unterscheidet. Ihr Mechanismus ist analog zu dem, was bei thermotropen Flüssigkristallen als “SmA-SmC Übergänge vom de Vries-Typ“ bekannt geworden ist.

Dieser letzte Teil der vorliegenden Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Mikhail Osipov von der Universität von Strathclyde in Glasgow, Schottland. Diese hier gezeigten Ergebnisse wurden in [96] zur Veröffentlichung eingereicht.

## 6.1 Spezielle Grundlagen: SmA-SmC Übergänge vom de Vries-Typ

In der gängigen Betrachtung des SmA - SmC Phasenübergangs werden die Mesogene als starre Stäbchen angenommen (engl.: *rigid rods*). Diese besitzen in der *all-trans*-Konformation die Moleküllänge  $L$ . Die Länge der Stäbchen (bzw. die periodische Anordnung der Molekülschwerpunkte entlang der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$ ) entspricht bei praktisch perfekter Orientierungsfernordnung der smektischen Schichtdicke  $d_A$ . Am Phasenübergang in die SmC Phase kommt es durch die Neigung der Mesogene zu einer Abnahme der Schichtdicke ( $d_C < d_A$ ). D.h. die Umwandlung von der SmA in die SmC Phase geht für gewöhnlich, wie in Abbildung 63a dargestellt, mit einer Schichtschumpfung einher.

In manchen Flüssigkristallen kann jedoch trotz eines hohen Tiltwinkels nur eine sehr geringe Schichtschumpfung beim Übergang von der SmA in die SmC Phase festgestellt werden. Die ersten Ideen zur Beschreibung dieses Übergangs stammen von Adriaan de Vries [125–127]. Der SmA-SmC Phasenübergang wird dabei als reiner Unordnungs-Ordnungsübergang beschrieben. Die Mesogene sind dabei sowohl in der SmC Phase als auch schon in der SmA Phase geneigt.

In Abbildung 63b ist das in [125] von de Vries beschriebene Modell, auch *non-correlation* Modell genannt, dargestellt. Sowohl die SmC als auch die SmA Phase bestehen aus

smektischen Schichten, innerhalb derer die Moleküle geneigt sind. Die Neigungsrichtung der Mesogene ist mithilfe eines Konus dargestellt [128]. In der SmC Phase sind die Neigungsrichtungen langreichweitig zwischen den Schichten entlang der Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  korreliert. Bei der Phasenumwandlung von der SmC in die SmA Phase ändert sich innerhalb der Schichten nichts, jedoch kommt es zwischen den einzelnen smektischen Schichten zu einer Dekorrelation der Neigungsrichtungen. Die zufällige Anordnung der Neigungsrichtungen in der SmA Phase führt zu einer optisch uniaxialen Struktur. Am Phasenübergang von der SmA in die SmC Phase kommt es im Gegensatz zu konventionellen Flüssigkristallen zu keiner Schichtschumpfung. Dieses von de Vries beschriebene Modell wurde in [96] als Umwandlung vom “de Vries Typ II“ bezeichnet, konnte bis jetzt jedoch experimentell noch nicht nachgewiesen werden.

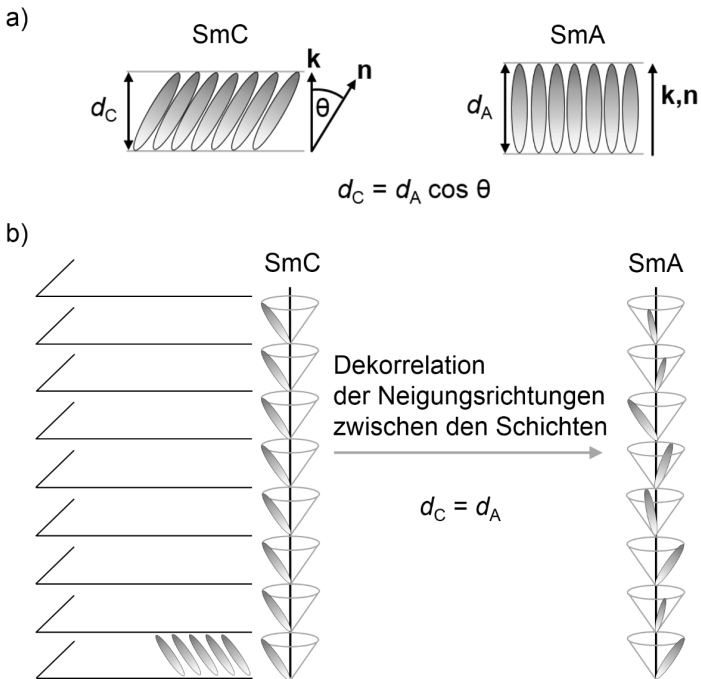


Abbildung 63: Schematische Darstellung der SmA - SmC Phasenumwandlung. a) Das Modell der starren Stäbchen mit einer Schichtschumpfung nach dem Übergang von der SmA Phase in die SmC Phase. b) Das von Adriaan de Vries vorgeschlagene *non-correlation* Modell, in dem die Moleküle auch in der SmA Phase geneigt sind. Die Phasenumwandlung von der SmC Phase in die SmA Phase geht mit einer Dekorrelation der Neigungsrichtungen zwischen den Schichten einher. Bei der Phasenumwandlung findet keine Schichtschumpfung statt ( $d_C = d_A$ ). b) Nach [129].

De Vries beschrieb ein weiteres Modell, das auch als *diffuse cone* Modell oder auch als Umwandlung vom “de Vries Typ I“ bezeichnet wird [126,130]. In der SmA Phase sind die Mesogene innerhalb der Schichten relativ zur Schichtnormalen in unterschiedliche azimutale Richtungen geneigt, sodass der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zu  $\mathbf{k}$  ist. Ein Übergang in die SmC Phase hat eine Umorientierung der Neigungsrichtungen zur Folge. Das heißt, dass sich die azimutale Korrelation der Mesogenneigung und damit die Orientierungsordnung der Moleküle erhöht, so dass in der SmC Phase ein makroskopischer Tiltwinkel messbar ist. Dieses Modell ist für diese Arbeit jedoch nicht relevant.

Die Untersuchungen von de Vries und Leadbetter sowie zahlreicher Veröffentlichungen zu de Vries Materialien in den letzten Jahrzehnten [4,129,131–135] zeigten folgende typischen Merkmale smektischer de Vries Flüssigkristalle:

- Der SmA-SmC Phasenübergang geht mit einer geringen bzw. kaum existierenden Schichtdickenschumpfung in der Größenordnung von 1% einher ( $d_A \approx d_C$ ).
- Am SmA-SmC Phasenübergang kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Doppelbrechung und des Orientierungsordnungsparameters  $\langle P_2 \rangle$ .
- Alle bisher bekannten smektischen Flüssigkristalle vom de Vries-Typ besitzen keine nematische Phase, d.h. sie zeigen alle die Phasenabfolge iso-SmA-SmC-...

## 6.2 Theoretisches Modell

In diesem Abschnitt soll nun das theoretische Modell eines solvensinduzierten Phasenübergangs von der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in die lyotrope SmC\* Phase beschrieben werden. Die Chiralität der Amphiphile und der Phase spielen in dieser thermodynamischen Betrachtung keine Rolle und gelten genauso für nicht chirale Systeme. Die diesem Modell zugrunde liegenden Gleichungen wurden von Prof. Dr. Mikhail Osipov formuliert [96].

Es gilt die Annahme, dass die molekulare Neigungsrichtung in der lyotropen SmC\* Phase in benachbarten Amphiphildoppelschichten durch anisotrope Hydratationskräfte bestimmt

werden, die exponentiell mit der Entfernung der Doppelschichten voneinander abnehmen [136]. In erster Näherung kann das Wechselwirkungspotential zweier benachbarter Schichten wie folgt ausgedrückt werden:

$$U(1,2) = -A \cos(\phi_1 - \phi_2), \quad (23)$$

wobei  $\phi_i$  der Azimutwinkel, welcher die Neigungsrichtung innerhalb einer Schicht  $i$  angibt und  $A$  die Kopplungskonstante ist. Diese fällt exponentiell mit der Distanz der Doppelschichten zueinander ab:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{d - d_0}{\sigma}\right) \quad (24)$$

mit der Wechselwirkungskonstanten  $A_0$ , der Reichweite der Hydratationswechselwirkungen  $\sigma$ , der Dicke der Amphiphildoppelschicht  $d_0$  und der lamellaren Gitterkonstanten  $d$  einer Mischung mit dem Lösemittelanteil  $\alpha = (d - d_0)/d$ . Umgestellt gilt für  $d = d_0/(1 - \alpha)$ .

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Doppelschichten wird als sehr schwach angenommen. Daher ist das System durch starke Fluktuationen in der Neigungsrichtung einer jeden Schicht geprägt. Hierfür kann die zugehörige Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\Phi)$  eingeführt werden. Für die lamellare  $\alpha^*$  Phase ist  $f(\Phi) = \text{const.}$ , während die ODF für die lyotrope SmC\* Phase ihr Maximum bei einem Winkel  $\Phi_0$ , der kollektiven Neigungsrichtung der Amphiphile, besitzt. Die Funktion der freien Energie des mittleren Feldes (engl.: *mean-field*) lyotroper lamellarer Flüssigkristalle ist gegeben durch:

$$\frac{F}{N} = \frac{F_0}{N} + \int U(\phi_1, \phi_2) f(\phi_1) f(\phi_2) d\phi_1 d\phi_2 + kT \int f(\phi) \ln(f(\phi)) d\phi, \quad (25)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Amphiphildoppelschichten und  $U(\phi_1, \phi_2)$  dem in Gleichung (23) beschriebenen Potential entspricht. Hierbei wird berücksichtigt, dass jede Doppelschicht mit zwei benachbarten Schichten wechselwirkt.

Durch die Minimierung der freien Energie erhält man für die Orientierungsverteilungsfunktion

$$f(\phi) = Z^{-1} \exp(U_{MF}(\phi)) \quad (26)$$

mit  $Z$  als Normalisierungskonstante.

Das Potential des mittleren Feldes  $U_{MF}(\Phi)$  ist gegeben durch

$$U_{MF}(\phi) = -A \cos(\phi) \langle \cos(\phi) \rangle. \quad (27)$$

Für den Ordnungsparameter  $\psi$

$$\psi = \langle \cos(\phi) \rangle \quad (28)$$

kann damit die selbstkonsistente Gleichung erhalten werden:

$$\langle \cos(\phi) \rangle = Z^{-1} \int \cos(\phi) \exp\left(\left(\frac{A}{kT}\right) \cos(\phi) \langle \cos(\phi) \rangle\right) d\phi. \quad (29)$$

Nach Gleichung (30) in der Veröffentlichung [137] ist der (makroskopische) Tiltwinkel durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\tan(2\theta) = \frac{V}{S_k - P_k/2}. \quad (30)$$

Hierbei stellen  $V$ ,  $S_k$  und  $P_k$  die drei unabhängigen Orientierungsordnungsparameter der smektischen C Phase dar. Der Ordnungsparameter  $S_k$  zeigt die Tendenz der Moleküllängsachse sich parallel zur Schichtnormalen  $\mathbf{k}$  auszurichten und ist gegeben durch  $S_k = \langle P_2 \cos \gamma \rangle$ . Der Ordnungsparameter  $P_k = \langle \sin(\gamma)^2 \cos(2\phi) \rangle$  beschreibt die biaxiale Verteilung der Moleküllängsachse in der smektischen Ebene, kann also auch als Biaxialitätsordnungsparameter bezeichnet werden. Der Ordnungsparameter  $V = \langle \sin(2\gamma) \cos(\phi) \rangle$  wird auch als Tiltordnungsparameter bezeichnet. Hier gilt  $\gamma = \theta_0$ , wobei  $\theta_0$  den konstanten Winkel zwischen der Schichtnormalen einer lamellaren Doppelschicht und dem Direktor darstellt. Werden in (30) alle Terme nach  $\theta$  und  $\theta_0$  entwickelt und nur die linearen Terme betrachtet erhält man

$$\theta \approx \theta_0 \langle \cos \phi \rangle. \quad (31)$$

Die Lösung der Gleichung (29) kann durch die Entwicklung des Integrals nach dem Ordnungsparameter  $\psi = \langle \cos \phi \rangle$  erhalten werden. Werden bei der Entwicklung nur die linearen und kubischen Terme betrachtet erhält man:

$$\psi = \frac{1}{2} B \psi - \frac{3}{8} B^2 \psi^3, \quad (32)$$



und damit

$$\psi = \left( \frac{4(B-2)}{3B^3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (33)$$

bzw.

$$\theta = \theta_0 \left( \frac{4(B-2)}{3B^3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (34)$$

mit

$$B = \frac{A_0}{kT} \exp \left( \frac{d' - 1}{\sigma'} \right), \quad (35)$$

wobei  $d'$  und  $\sigma'$  gegeben sind als:

$$\sigma' = \frac{\sigma}{d_0}, \quad (36)$$

und

$$d' = \frac{d}{d_0} = \frac{1}{1 - \alpha}. \quad (37)$$

Der Parameter  $B$  hängt sowohl von der Temperatur  $T$  als auch vom Lösemittelanteil  $\alpha$  ab. Beim Übergang von der lyotropen SmC\* Phase in die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase einer Mischung mit einem bestimmten Solvensanteil  $\alpha$  muss im Bezug auf Gleichung (33) bzw. (34)  $B = 2$  gelten, da hier der makroskopische Tiltwinkel  $\theta = 0$  ist. Mit  $B = 2$  erhält man für die Phasenübergangstemperatur  $T_c(\alpha)$  aus Gleichung (35):

$$T_c = \frac{A_0}{2k} \exp \left( \frac{d' - 1}{\sigma'} \right) \quad (38)$$

Um die Überlegungen zum solvensinduzierten und temperaturinduzierten Phasenübergang von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellaren  $\alpha^*$  Phase, im weiteren Verlauf auch lyotrope und thermotrope Phasenumwandlung genannt, nachvollziehen zu können werden diese im Folgenden veranschaulicht dargestellt.

Abbildung 64 zeigt die Zusammensetzung der lamellaren Schichtdicke  $d$  aus den Anteilen der Solvensschichtdicke  $d_s$  und der Dicke der Amphiphildoppelschichten  $d_0$  in Abbildung 64a bei

konstantem Lösemittelgehalt und in Abbildung 64b bei konstanter Temperatur. Wie bereits in Formel (21) in Kapitel 4.5.2 gezeigt und auch in den Schemazeichnungen ersichtlich, ist die Dicke der Doppelschicht  $d_0$  temperaturabhängig und die Solvensschichtdicke  $d_s$  abhängig von der Konzentration des Solvens. In Fall Abbildung 64a zeigt das temperaturabhängige Verhalten unterschiedlicher Mischungen von  $d_0$  den gleichen Verlauf und ähnliche Steigungen. Diese Form bleibt in  $d$  erhalten nachdem der temperaturunabhängige Beitrag von  $d_s$  addiert wurde. Der einzige Unterschied zwischen Mischungen unterschiedlicher Konzentration an Lösungsmittel ist also die Verschiebung der Kurven um  $\Delta d_s$  zueinander. Der Phasenübergang ist an einem Knick zu erkennen. Wie auch in konventionellen thermotropen Flüssigkristallen kommt es durch die Neigung der Moleküle zu einer Schichtschumpfung.

In Abbildung 64b ist die Abhängigkeit der lamellaren Gitterkonstante  $d$  von der Solvenskonzentration bei  $T = \text{const.}$  gezeigt. Hier ist die lamellare Wiederholungseinheit  $d$  bei einer

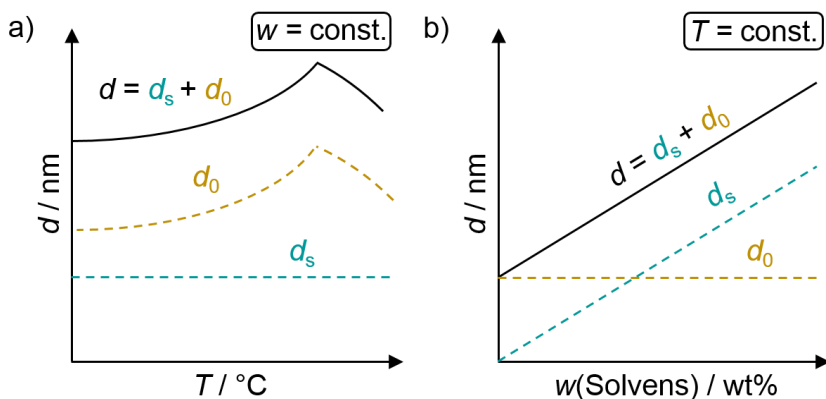


Abbildung 64: a) Temperaturabhängige Betrachtung der lamellaren Wiederholungseinheit  $d$  einer Mischung in lyotropen Systemen mit lamellarer  $\alpha^*$  und lyotroper  $\text{SmC}^*$  Phase. Diese setzt sich aus einem temperaturabhängigen Anteil, der die Dicke der amphiphilen Doppelschichten  $d_0$  widerspiegelt, sowie einem temperaturunabhängigen Teil, der die Dicke der Solvensschicht  $d_s$  angibt. b) Lösemittelabhängige Betrachtung der lamellaren Gitterkonstanten bei einer konstanten Temperatur. Der Verlauf von  $d$  stellt eine Gerade dar, deren Achsenabschnitt die Dicke der Amphiphildoppelschicht  $d_0$  ist und deren Verlauf von dem Verlauf der Solvensschichtdicke  $d_s$  als Ursprungsgerade geprägt ist.

konstanten Temperatur eine um die Konstante  $d_0$  verschobene Ursprungsgerade. Diese Ursprungsgerade gibt die Solvensschichtdicke an. Die Schichtdicke des Lösemittels kann durch das Produkt von Solvensgehalt  $w$  und der Steigung  $m$  ausgedrückt werden:

$$d_s = m \cdot w . \quad (39)$$

Durch die Steigung der Schichtdicke kann der Zuwachs der Schichtdicke pro wt% erhalten werden. Die Schichtdickenverläufe bei unterschiedlichen konstanten Temperaturen sind hierbei parallel zueinander, unterscheiden sich jedoch um ihre Achsenabschnitte, welche ihren jeweiligen der Temperatur zugehörigen  $d_0$  Werten entsprechen.

Die beiden Umwandlungswege können auch zur besseren Visualisierung bildlich, wie in Abbildung 65 gezeigt, dargestellt werden. Der Ausgangspunkt ist die lyo-SmC\* Phase, in welcher die Richtung des Neigungswinkels langreichweitig korreliert ist. Die Richtung der Molekülneigung wird für jede Doppelschicht zusätzlich durch den Tiltkonus dargestellt. Wird ausgehend hiervon die Temperatur erhöht, so kommt es zu einer Umwandlung wie sie auch in konventionellen thermotropen SmC-SmA Übergängen beobachtet werden kann. Die Amphiphile in der lamellaren  $\alpha^*$  Phase sind nicht geneigt. Dies führt zu einer Zunahme der Amphiphilschichtdicke  $d_0$ . Die Solvensschicht bleibt hierbei konstant. Im Falle des solvensinduzierten SmC-SmA Phasenübergangs kommt es zu einer Dekorrelation der Neigungsrichtung der einzelnen Schichten, da die Doppelschichten durch die dicker werdende Solvensschicht immer weiter voneinander getrennt werden und immer weniger miteinander wechselwirken. Die Richtungen der Amphiphilneigung sind, wie durch die Konusse gezeigt, zufällig verteilt. Die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  und der Direktor  $\mathbf{n}$  sind dadurch parallel zueinander. Makroskopisch wäre hierbei eine lamellare  $\alpha^*$  Phase beobachtbar, die auf einer beliebigen Neigungsrichtung der Moleküle innerhalb einer Schicht beruht, praktisch also eine *random-SmC* (*engl.* für willkürlich, regellos) Phase [138], da makroskopisch kein Tiltwinkel beobachtbar (Domänenbildung in dünnen Zellen) ist. Dieser Fall stellt einen Ordnungs-Unordnungsübergang dar, welche mit keiner Schrumpfung der Schichtdicke einhergeht. Diese Umwandlung entspricht einer Umwandlung vom de Vries II Typ für den Fall eines lyotropen Systems.

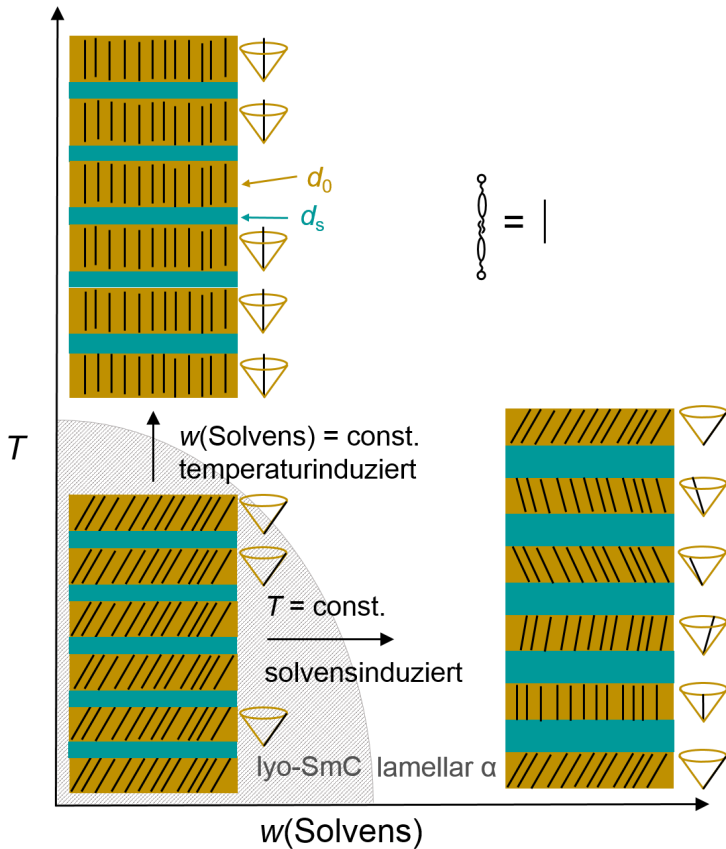


Abbildung 65: Schematische Darstellung der beiden Umwandlungswege ausgehend von der lyotropen SmC\* Phase. Die Amphiphildoppelschichten sind gelb, die Lösemittelschicht in blau, die Neigungsrichtung der Amphiphile in einer Schicht mithilfe eines Konusses dargestellt. Die thermischinduzierte Umwandlung erfolgt in einer definierten Mischung durch Temperaturerhöhung. Die Lösemittelschichtdicke  $d_s$  bleibt hierbei konstant, nur die Dicke der Amphiphildoppelschicht  $d_0$  ändert sich. Bei der lösemittelinduzierten Umwandlung bei einer konstanten Temperatur  $T$  kommt es durch die Zunahme von  $d_s$  am Umwandlungspunkt zu einer kompletten Decorelation der Amphiphilneigungsrichtung wobei  $d_0$  sich nicht verändert.

## 6.3 Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchungen der solvensinduzierten und der thermisch induzierten Umwandlung von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase wurde das bereits in Kapitel 4.5 beschriebene System **G10inv**/Formamid verwendet. Dieses eignet sich hierfür in mehrererlei Hinsicht ideal. **G10inv** ist ein amphotropes Amphiphil, welches im Stande ist thermotrope und mit Lösemittel auch lyotrope flüssigkristalline Phasen auszubilden. Damit ist es auch möglich das Verhalten des Amphiphils ohne Lösemittel zu untersuchen und die temperaturabhängige Doppelschicht  $d_0(T)$  zu messen. Zum anderen ist die amphotrop auftretende lyotrope SmC\* Phase sowohl im Bezug auf Temperatur als auch auf den Lösemittelgehalt sehr breit und stabil. Die ermittelten experimentellen Daten der lamellaren Gitterkonstanten, der Phasenübergangstemperaturen und der Tiltwinkel sollen hier mit dem in 6.1 vorgestellten theoretischen Modell analysiert werden.

In der Einleitung dieses Kapitels ist in Abbildung 62 (wie auch schon im Abschnitt 4.5.1) das Phasendiagramm des untersuchten System **G10inv**/Formamid gezeigt, auf dem in diesem Kapitel das Hauptaugenmerk liegt. In dieser Abbildung wird die thermisch induzierte Umwandlung und die solvensinduzierte Umwandlung des Systems gezeigt und unterschieden. Der rote Pfeil zeigt die thermisch induzierte Phasenumwandlung eines bestimmten Mischungsverhältnisses, der blaue Pfeil die lösemittelinduzierte Umwandlung bei einer konstanten Temperatur an. Die solvensinduzierte Phasenumwandlung von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase wurde noch nie untersucht und soll nun in dieser Arbeit zum allerersten Mal analysiert werden.

Die lamellare Wiederholungseinheit  $d$  der  $L_\alpha^*$  Phase und der lyotropen SmC\* Phase wurde temperaturabhängig für 12 Mischungen des Systems gemessen Diese reichen von thermotropen **G10inv** (0 wt%) bis hin zu der 29 wt% Formamid Mischung. Die aus Röntgenmessungen ermittelten lamellaren Gitterkonstanten des Systems wurden im Abkühlen gemessen und sind in Abbildung 66 gezeigt (in Kapitel 4.5.2 wurden zur Bewahrung der Übersicht nur 5 der hier gezeigten Mischungen sowie der Reinstoff behandelt). Die lamellare Gitterkonstante  $d$  für den Reinstoff **G10inv** also für 0 wt% Formamid entspricht der Dicke  $d_0$  der Amphiphildoppelschicht ohne Lösemittel. Der Verlauf zeigt einen für konventionelle thermotrope Flüssigkristalle mit gleicher Phasenabfolge typisches temperaturabhängiges Verhalten. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Schichtdicke in der nicht geeigneten SmA Phase zu, um dann

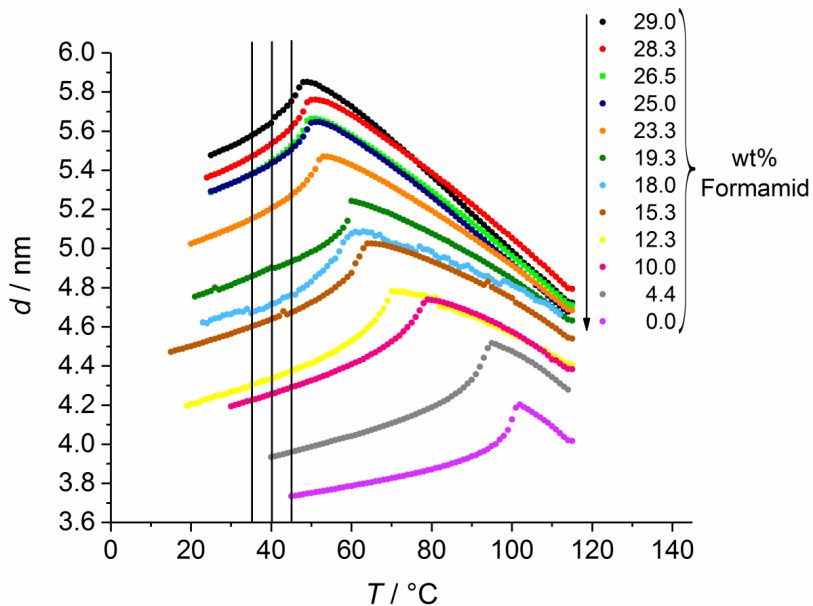


Abbildung 66: Die Schichtdicken des **G10inv**/Formamid Systems im Kühlen sind gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen. Die Umwandlungstemperatur  $T_c$  nimmt mit zunehmendem  $w$  ab. Um eine Aussage über die lyotrope Umwandlung treffen zu können, werden im Folgenden die Schichtdicken der verschiedenen Proben bei konstanter Temperatur wie hier bei 35°C, 40°C und 45°C markiert (schwarze vertikale Linien), betrachtet [96].

nach dem Übergang in die  $SmC^*$  Phase bedingt durch die Mesogenneigung wieder abzunehmen. Daraus resultiert eine erhebliche Schichtschumpfung. Die Mischungen mit Formamid zeigen ein ähnliches Verhalten nur sind diese durch den Anstieg von  $d_s$  zu höheren Schichtdicken hin verschoben. Da alle Mischungen bei temperaturabhängiger Betrachtung eine starke Schichtschumpfung erfahren, ist die thermisch induzierte Phasenumwandlung nicht vom de Vries-Typ.

Um nun aber das konzentrationsabhängige Verhalten der Schichtdicke im System **G10inv**/Formamid betrachten zu können, wird die Schichtdicke der jeweiligen Mischungen in Abbildung 66 bei drei unterschiedlichen mit schwarzen Linien versehenen Temperaturen (35°C, 40°C, 45°C) verwendet. Die daraus resultierende konzentrationsabhängige Auftragung der Schichtdicke ist in Abbildung 67 gezeigt. Die Messpunkte der unterschiedlichen

Temperaturen zeigen alle einen linearen Verlauf und wurden jeweils mit einer Geraden angepasst. Die Dicke der Lösemittelschicht kann daher wie in der Annahme in Gleichung (39) und in Abbildung 67 gezeigt als

$$d - d_0 \approx a \cdot w \quad (40)$$

mit der Steigung  $a$  als Schichtzuwachs der Solvenschicht und dem Solvensgehalt  $w$  in wt% beschrieben werden. Der Achsenabschnitt gibt die Dicke der Doppelschicht ohne Lösemittel  $d_0$  bei der jeweiligen Temperatur an. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich direkt der Zuwachs der Solvenschichtdicke pro Gewichtsprozent Lösungsmittel. Durch den Mittelwert aller drei Steigungen erhält man für den Schichtzuwachs  $a$  einen Wert von 0.072 nm / wt%.

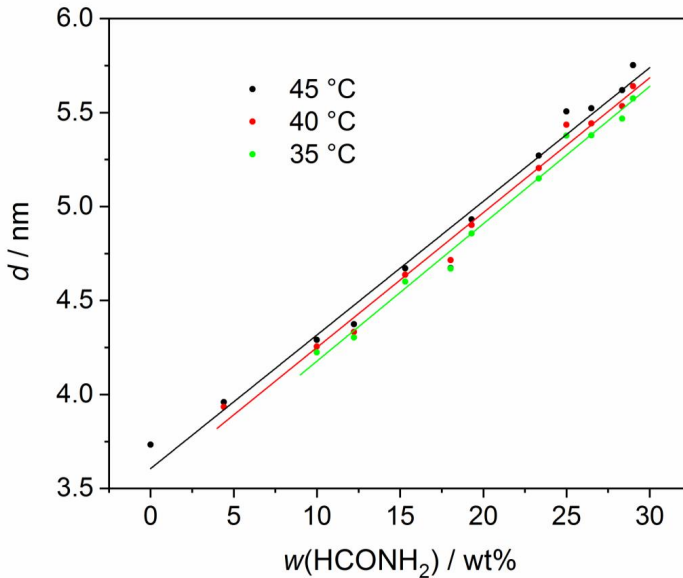


Abbildung 67: Die lamellaren Gitterkonstanten  $d$  der unterschiedlichen Mischungen des Systems **G10inv**/Formamid wurden entlang dreier Isothermen (35°C, 40°C und 45°C) aus Abbildung 66 entnommen und sind hier gegen den Lösemittelgehalt  $w$  aufgetragen. Die lösemittelabhängige lamellare Wiederholungseinheit zeigt einen linearen Verlauf und wurde für jede Temperatur durch eine Gerade angepasst [96].

Durch den linearen Verlauf der lösemittelabhängigen Schichtdicke können die Gleichungen (35) und (38) mithilfe von Formel (40) umgeschrieben werden:

$$B = \frac{A_0}{kT} \exp\left(-\frac{a \cdot w}{\sigma}\right), \quad (41)$$

$$T_c = \frac{A_0}{2k} \exp\left(-\frac{a \cdot w}{\sigma}\right). \quad (42)$$

Durch Logarithmierung von Gleichung (42) erhält man.

$$\ln(T_c/1K) = \ln\left(\frac{A_0}{2k}\right) - \frac{a}{\sigma} \cdot w. \quad (43)$$

Diese Gleichung kann nun verwendet werden um die aus Abbildung 66 ausgelesenen Werte für  $T_c$  der unterschiedlichen Mischungen gegen den Lösemittelgehalt  $w$  semilogarithmisch in Abbildung 68 aufzutragen und anzupassen. Die angepasste Gerade passt dabei gut mit den Messpunkten überein. Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich für  $A_0$  ein Wert von  $1.03 \cdot 10^{-20}$  J. Aus der Steigung kann mithilfe des Schichtzuwachses  $a$  die Reichweite (Korrelationslänge) der Hydratationswechselwirkungen  $\sigma$  abgeschätzt werden. Hierfür ergibt sich ein Wert von  $\sigma = 13.4$  nm. Damit ist er ein bis fast zwei Größenordnungen höher als in Phospholipid/Wasser Systemen (0.2 nm - 1.5 nm) [136,139,140]. Im vorliegenden theoretischen Modell bezieht sich die Größe  $\sigma$  jedoch auf die Anisotropie der Hydratationswechselwirkungen und nicht auf die Abstoßung zweier Amphiphildoppelschichten. Das heißt  $\sigma$  bezieht sich hier auf das Drehmoment zwischen den Amphiphildoppelschichten, welches die Amphiphilneigungsrichtungen langreichweitig zwischen den Schichten korreliert.

Das theoretische Modell und die experimentellen Messwerte des untersuchten Systems sind bis zu diesem Punkt in guter Übereinstimmung miteinander. Um nun die Gültigkeit des theoretischen Modells weiter zu überprüfen, wird Gleichung (34) herangezogen. Hierbei werden die experimentell bestimmten Werte des Tiltwinkels der unterschiedlichen Mischungen mit den theoretisch berechneten Werten, welche durch Gleichung (34) und den aus Abbildung 68 erhaltenen Werten für  $\sigma$  und  $A_0$  bestimmt werden konnten, verglichen.



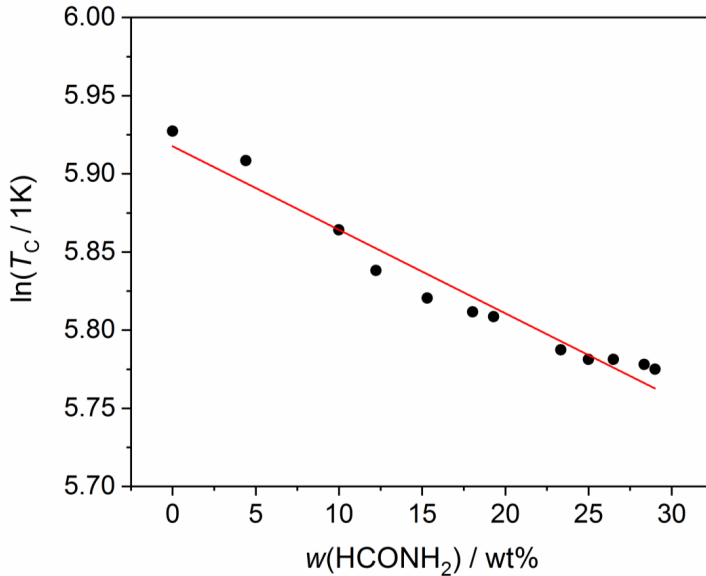


Abbildung 68: Auftragung des natürlichen Logarithmus von  $T_c$  gegen den Solvensanteil  $w$ . Die lineare Anpassung der gemessenen Werte ( $\bullet$ ) durch Gleichung (43) ist in rot dargestellt. Hierdurch können aus der Steigung die Reichweite der Hydratationswechselwirkungen  $\sigma$  abgeschätzt werden sowie die Wechselwirkungskonstante  $A_0$  aus dem Achsenabschnitt ermittelt werden [96].

In Abbildung 69 sind die gemessenen Tiltwinkel für unterschiedlichen Solvensgehalt  $w$  bei einer Temperatur von  $T = 50^\circ\text{C}$  nahe des lyotropen Phasenübergangs zusammen mit der theoretischen Kurve  $\theta(w)$  aufgetragen. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf mit den aus Abbildung 68 ermittelten Werten  $\sigma = 13.4 \text{ nm}$  und  $A_0 = 1.03 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  an und ist immerhin in der selben Größenordnung wie die experimentellen Werte. Verwendet man hingegen  $A_0 = 1.05 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für die Anpassung, so erhält man mit der durchgezogenen roten Kurve eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Änderung in  $A_0$  ist vernachlässigbar klein und bewegt sich innerhalb des experimentellen Fehlers, da aus dem Achsenabschnitt in Abbildung 68 mit Gleichung (43) der Logarithmus von  $A_0$  erhalten wurde.

Diese sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Messwerten zeigt, dass die Annahmen und das aufgestellte theoretischen Modell trotz seiner stark vereinfachenden Annahmen den solvensinduzierten Phasenübergang von der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase in diesem System sehr gut beschreiben.

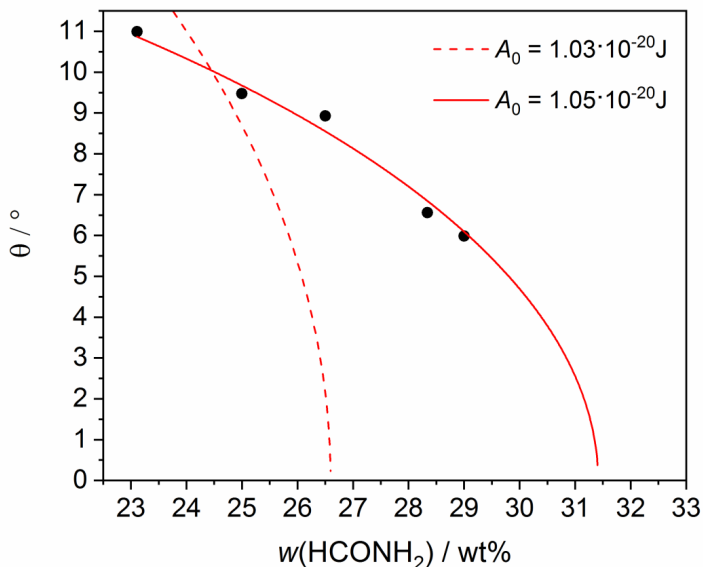


Abbildung 69: Auftragung der gemessenen Tiltwinkel  $\theta(w)$  bei  $T = 50^\circ\text{C}$  ( $\bullet$ ) der jeweiligen Mischungen mit Solvensgehalt  $w$  nahe des solventinduzierten Phasenübergangs. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der Anpassung mit Gleichung (34) und den aus Abbildung 68 erhaltenen Parametern  $\sigma$  und  $A_0$  wider. Durch geringe Änderungen des Werts von  $A_0$  wird in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten die rote Kurve erhalten [96].

## 6.4 Resumé

In diesem Kapitel konnte anhand des Systems **G10inv**/Formamid die solvensinduzierte lyo-SmC\* - lamellar  $\alpha^*$  Phasenumwandlung zum ersten Mal detailliert untersucht werden. Hierfür eignete sich das System **G10inv**/Formamid in besonderer Weise, da **G10inv** ein amphotropes Amphiphil ist und zum einen die SmC\* Phase sowohl im Reinstoff als auch in den lyotropen Mischungen vorkommt. Zum anderen ist durch die Breite der lyotropen SmC\* Phase eine hohe Phasenstabilität gegeben.

Es konnte gezeigt werden, dass die Phasenumwandlung von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase im untersuchten System sowohl durch Änderung der Temperatur als auch durch Änderung des Lösemittelgehalts induziert werden kann. Der konzentrationsinduzierte

Umwandlungsweg wurde von einem vergleichsweise einfachen theoretischen Modell beschrieben. Dieses Modell bezieht sowohl die exponentiell abfallenden Hydratationskräfte zwischen den Amphiphildoppelschichten als auch die Fluktuationen der Amphiphilneigungsrichtung in den verschiedenen Doppelschichten mit ein. Mit dem theoretischen Modell konnten die experimentell ermittelten Umwandlungstemperaturen  $T_c$  der Mischungen unterschiedlichen Solvensgehalts angepasst werden. Die daraus erhaltenen Werte konnten zur Berechnung des konzentrationsabhängigen makroskopischen Tiltwinkels verwendet werden. Diese berechneten Werte stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Das theoretische Modell ist also trotz seiner Einfachheit in der Lage den Phasenübergang der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase sehr gut zu beschreiben.

Die thermisch induzierte Phasenumwandlung zeigt im Schichtdickenverlauf in der lyotropen SmC\* Phase eine starke durch die Amphiphilneigung verursachte Schichtschumpfung und zeigt damit ein konventionelles Verhalten, wie es auch für thermotrope Flüssigkristalle häufig gefunden wird. Die konzentrationsinduzierte Umwandlung ist hingegen ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Die Schichtdicke in Abhängigkeit des Solvensgehalts nimmt hier linear zu, die Korrelation der Amphiphilneigungsrichtung zwischen den Schichten ab, bis sie bei einem bestimmten kritischen Solvensgehalt  $w$  (bzw. einer bestimmten Dicke  $d_s$  der Solvenschicht) nicht mehr vorhanden ist. Der Abbruch der Korrelation kennzeichnet den Übergang in die lamellare  $\alpha^*$  Phase. Diese Phasenumwandlung bringt keine Schumpfung der Schichtdicke mit sich, da sich der Neigungswinkel in den einzelnen Schichten nicht ändert. Damit ist die lösemittelinduzierte lyo-SmC\* - lamellar  $\alpha^*$  Umwandlung das erste und einzige Beispiel für eine Umwandlung vom de Vries II Typ.



## 7 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit drei zentralen Themen und Fragestellungen, die durch die Entdeckung des ersten Systems mit dem lyotropen Analogon zur thermotropen chiralen smektischen C\* Phase aufkamen. Zum einen sollten weitere Systeme gefunden werden, welche die sehr seltene chirale lyotrope SmC\* Phase ausbilden, um mehr über die Phasenstabilität und die Bildungsvoraussetzungen dieser Phase zu erfahren.

- In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert P. Lemieux von der Universität Waterloo in Kanada und Dr. Jan Porada von der Universität Stuttgart ist es gelungen, ausgehend vom Amphiphil **G10** zwei neue Amphiphile, **JP003** und **G10inv**, zu synthetisieren, welche die lyo-SmC\* Phase ausbilden. Das Amphiphil **JP003** bildet diese Phase nur mit Wasser, nicht mit Formamid. In diesem System tritt die lyotrope SmC\* Phase rein lösemittelinduziert auf. Das Amphiphil **G10inv** hingegen bildet die Phase sowohl mit Wasser als auch mit Formamid. Durch das amphotrope Verhalten von **G10inv** tritt die Phase sowohl thermotrop als auch lyotrop auf. Schon geringfügige Änderungen der molekularen Struktur des Referenzamphiphils **G10** führen zu einer beträchtlichen Änderung sowohl des Phasenverhaltens als auch der Phasenstabilität.

Eine weitere zentrale Fragestellung dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Ursprung der Direktorneigung und dem Mechanismus der interlamellaren Korrelation derselben.

- Durch aufwendige Messungen mittels polarisierter Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Ursprung des Direktorneigungswinkels die Neigung des Phenylpyrimidinkerns im Amphiphil **G10** ist. Die Neigung der aromatischen Kerne tragen damit den maßgeblichen Anteil zum optischen Tiltwinkel bei. Zusätzlich zeigte der ermittelte Ordnungsparameter des lyotropen Systems Werte, die üblicherweise auch in thermotropen Systemen zu finden sind.
- Die Domänentextur der lyotropen SmC\* Phase in sehr dünnen Zellen lässt auf eine langreichweitige Korrelation des molekularen Neigungswinkels schließen. Es galt zu

klären wie die Informationen über Direktorneigungsrichtung und -winkel durch die Lösemittelschicht von einer Amphiphildoppelschicht zur nächsten übertragen werden, sodass eine langreichweitige interlamellare Korrelation zustande kommt. Durch Messungen im System **G10**/deutertes Formamid und dem Vergleich mit dem aus [20] bekannten Systems **G10** mit nicht-deutertem Formamid konnten in äquimolaren Betrachtungen deutliche Unterschiede der Tiltwinkel, der Schichtdicken sowie des Phasendiagramms festgestellt werden. Die Direktorneigung ist durch die Deuterierung deutlich geringer und im Phasendiagramm wird die lyotrope SmC\* Phase im deuterten Fall deutlich destabilisiert. Dies zeigt, dass der Mechanismus der Tiltkorrelation empfindlich auf die Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks reagiert.

Der letzte Teil dieser Arbeit entstand in Kooperation mit Prof. Dr. Mikhail Osipov von der Universität von Strathclyde in Glasgow, Schottland und widmete sich der Phasenumwandlung der lyotropen SmC\* Phase in die orthogonale lamellare  $\alpha^*$  Phase.

- Im Unterschied zu thermotropen Flüssigkristallen kann diese Umwandlung in den neu gefundenen lyotropen Systemen nicht nur durch eine Temperaturerhöhung, sondern auch durch eine Erhöhung der Solvenskonzentration erfolgen. Vergleichende Untersuchungen dieser beiden Umwandlungswege zeigen deutliche Unterschiede auf: Während die temperaturabhängige Phasenumwandlung des lyotropen Systems weitgehend analog zur konventionellen SmC-SmA Umwandlung in thermotropen Flüssigkristallen erfolgt, erweist sich die konzentrationsabhängige Phasenumwandlung als Ordnungs-Unordnungs-Übergang vom de Vries II Typ.
- Die konzentrationsabhängige Phasenumwandlung wird von einem einfachen theoretischen Modell beschrieben. Dieses Modell bezieht sowohl die exponentiell abfallenden Hydratationskräfte zwischen den Amphiphildoppelschichten als auch die Fluktuationen der Amphiphilneigungsrichtung in den verschiedenen Doppelschichten mit ein. Die gemessenen Daten konnten mithilfe des Modells sehr gut angepasst werden. Das theoretische Modell ist trotz seiner Einfachheit in der Lage den Phasenübergang von der lyotropen SmC\* Phase in die lamellare  $\alpha^*$  Phase sehr gut zu beschreiben.

Damit konnten alle zentralen Fragestellungen, mit denen sich diese Doktorarbeit befasste, eingehend beantwortet werden. In dieser Arbeit wurden zwei neue Amphiphile gefunden, welche die sehr seltene lyotrope SmC\* Phase bilden können. Desweiteren konnten wichtige

Erkenntnisse über die interlamellare Direktorkorrelation sowie die solvensinduzierte Phasenumwandlung der lyotropen SmC\* Phase gewonnen werden. Damit trägt die vorliegende Doktorarbeit wesentlich zum tieferen Verständnis der lyotropen SmC\* Phase bei.





## 8 Summary

This thesis dealt with three key topics and issues raised by the discovery of the first system with the lyotropic analogue to the thermotropic chiral smectic C\* phase. On the one hand, other systems should be found that form the very rare chiral lyotropic SmC\* phase in order to learn more in terms of its phase stability and the formation conditions.

- In cooperation with the group of Prof. Dr. Robert P. Lemieux from the University of Waterloo in Canada and Dr. Jan Porada from the University of Stuttgart it was successful to synthesis two new amphiphiles, **JP003** and **G10<sub>inv</sub>**, which form the lyo-SmC\* Phase based on the first known lyotropic SmC\* building amphiphile **G10**. The amphiphile **JP003** forms this phase only with water but not with formamide. Here the lyotropic SmC\* phase is entirely solvent induced. The amphiphile **G10<sub>inv</sub>**, however, formes the phase with water as well as with formamide. Due to its amphotropic character **G10<sub>inv</sub>** forms the SmC\* phase thermotropic as well as lyotropic. Even slight changes in the molecular structure of the reference amphiphile **G10** lead to a considerable change concerning both the phase behavior and stability.

Another major point of this thesis dealt with the origin of the director tilting and with the machanism of its interlamella correlation.

- By time intense measurements using polarized micro-Raman spectroscopy it was possible to show that the origin of the director tilt angle is the tilt of the phenyl pyrimidine core. Thus the tilt of the aromatic cores contributes significantly to the optical tilt angle. Additionally the determined orientational order parameters of the lyotropic system show values which are commonly known from thermotropic systems.
- The domain texture of the lyotropic SmC\* Phase in cells with a very thin cell gap indicates a long-range interlamella correlation of the molecular tilt directions. It has to be clarified how informations about the director tilt direction and angle is transfered from one surfactant bilayer to the other through the solvent layer. Measurements of the

system **G10** with deuterated formamide and comparative considerations with the non-deuterated formamide system known from [20] show clear differences in tilt angles, layer spacing as well as in the phase diagram in equimolar considerations. By deuteration the director tilt angle becomes significantly lower and in the phase diagram the lyotropic SmC\* Phase is clearly destabilized. This indicates that the mechanism of tilt correlation is sensitive to dynamics of the hydrogen bond network.

The last part of this work was developed in cooperation with Prof. Dr. Mikhail Osipov of the University of Strathclyde in Glasgow, Scotland and is devoted to the phase transition of the lyotropic SmC \* phase into the orthogonal lamellar  $\alpha$  \* phase.

- In contrast to thermotropic liquid crystals, this transition in the newly found lyotropic systems can be realized not only by an increase in temperature but also by an increase in the solvent concentration. Comparative investigations of these two phase transition paths show significant differences. While the temperature-dependent phase transformation of the lyotropic system is largely analogous to the conventional SmC-SmA transition in thermotropic liquid crystals, the concentration-dependent phase transformation turns out to be an order-disorder transition of the de Vries II type.
- The concentration-dependent phase transition is described by the same simple theoretical model. This model includes both the exponentially decaying hydration forces between the amphiphilic double layers and the fluctuations of the amphiphilic tilt direction in the various bilayers. The experimental data could be fitted very well using the model. Despite its simplicity, the theoretical model is able to describe the phase transition from the lyotropic SmC \* phase to the lamellar  $\alpha$  \* phase very well.

All the main questions dealt with in this PhD thesis could be answered in detail. In this work two new amphiphiles were found, which can form the very rare lyotropic SmC \* phase. Furthermore, important insights into the interlamellar director correlation as well as the solvent induced phase transition of the lyotropic SmC \* phase could be obtained. Thus, the present dissertation contributes significantly to a deeper understanding of the lyotropic SmC \* phase.

## A Anhang

### A1 Optische Tiltwinkel des G10/Wasser Systems

Lyotrope Systeme mit Wasser sind sehr schwer handhabbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Tiltwinkel des Referenzsystems **G10**/Wasser gemessen. In Abbildung 70 ist die Domänentextur der 58.5 wt% Wasser Mischung gezeigt.<sup>14</sup> Viele der Domänen sind nicht gut orientiert, jedoch konnten an wenigen Stellen ausreichend gut orientierte Domänen vermessen werden.

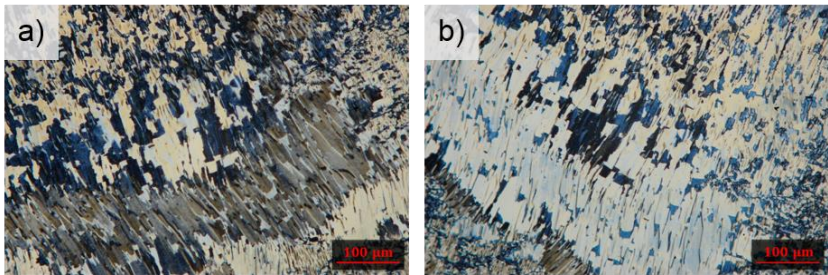


Abbildung 70: Domänen der 58.5 wt% Wasser Mischung bei 40°C in 1.6µm dicken mit Nylon beschichteten Zellen.

Die gemessenen optischen Tiltwinkel  $\theta_{\text{opt}}$  sind in Abbildung 71 für drei Mischungen temperaturabhängig dargestellt. Die Sättigungstiltwinkel nehmen mit zunehmendem Lösemittelgehalt ab und bewegen sich zwischen knapp 31° für die 44.8 wt% Mischung und ca. 26° für die 58.5 wt% Mischung. Der Abfall ist hierbei schwächer als im **G10**/Formamid System, was die höhere Stabilität der lyotropen SmC\* Phase in Mischungen mit Wasser widerspiegelt.

---

<sup>14</sup> Die Textur sowie die Tiltwinkelmessungen (Abbildung 70 und Abbildung 71) wurden von Vanessa Frong im Rahmen ihres Forschungspraktikums aufgenommen.

Interessant ist auch, dass in diesem System anders als in den anderen bisher untersuchten, die Ordnung des Phasenübergangs mit größer werdendem Lösemittelanteil von schwach zweiter zu erster Ordnung im all der 58.5 wt% Mischung übergeht.

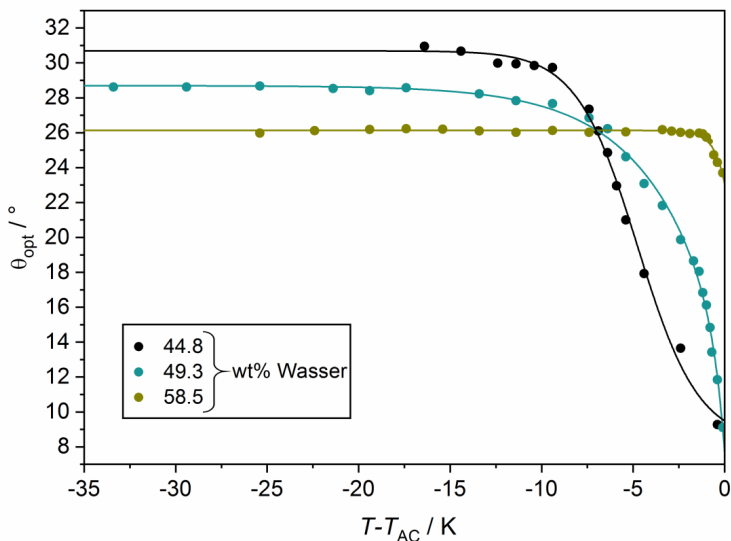


Abbildung 71: Optische Tiltwinkel dreier Mischungen des G10/Wasser Systems. Die Sättigungstiltwinkel sind sehr hoch und betragen bis zu über 30°. Mit zunehmendem Solvensgehalt nehmen diese ab.

## A2 Das Amphiphil G10 mit Methanol

Methanol besitzt  $1.488 \cdot 10^{22}$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Dies liegt im Bereich der Moleküle pro Volumen von Formamid ( $1.516 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), jedoch ist Methanol lediglich in der Lage 3 Wasserstoffbrücken auszubilden (1 Donor, 2 Akzeptoren) statt 4 wie Formamid (2 Donoren, 2 Akzeptoren). Das Wasserstoffbrückennetzwerk ist also weniger dicht ausgeprägt, obwohl die Dichte an Molekülen die gleiche ist. Trotzdem kommt es zur Ausbildung der lyotropen SmC\* Phase wie in Abbildung 72 gezeigt. Es kommt bei anderen Konzentrationen und Temperaturen ebenfalls zur Ausbildung einer lamellaren  $\alpha$  Phase. Bedingt durch den hohen Dampfdruck ist die Handhabbarkeit von Methanol in lyotropen Systemen schwierig. Das hierfür verwendete

wasserfreie Methanol wurde von Marc Harjung, IPC Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt.

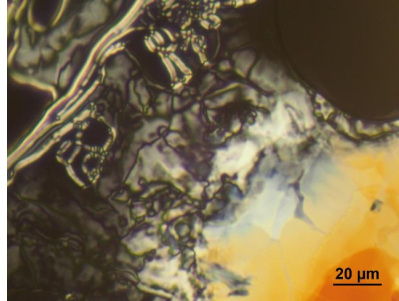


Abbildung 72: Aufnahme des Systems **G10**/Methanol im Kontaktpräparat zwischen zwei Glasplatten mit der Schlierentextur der lyotropen  $\text{SmC}^*$  Phase.

### A3 Die *re-entrant* cholesterische Phase

Im **G10**/DCOND<sub>2</sub> System tritt zusätzlich zu den in Abbildung 56 gezeigten flüssigkristallinen Phasen noch eine enantiotrope cholesterische Phase auf. Diese soll nun im Zusammenhang mit einem seltenen Phänomen in Abbildung 73 gezeigt werden. Im Kühlen kommt es bei sehr niedrigem Lösemittelgehalt von 1.8 wt% deut. Formamid zur Ausbildung einer *re-entrant* cholesterischen ( $\text{N}_{\text{RE}}^*$ ) Phase. Diese  $\text{N}_{\text{RE}}^*$  Phase tritt hier in der Phasenabfolge iso -  $\text{N}^*$  -  $\text{L}_{\alpha}^*$  -  $\text{N}_{\text{RE}}^*$  - Col<sub>1</sub> - Col<sub>2</sub> - cr auf. Wenn aus der isotropen Phase abgekühlt wird, bildet sich zunächst eine cholesterische Phase aus, welche in Abbildung 73a die charakteristische *oily streaks* Textur und an manchen Stellen eine *fingerprint* Textur aufweist. Durch weiteres Abkühlen kommt es zum Übergang (Abbildung 73b) in die  $\text{L}_{\alpha}^*$  Phase. Hierbei kann in den Bereichen einheitlicher Farbe eine, durch die Umorientierung der Mesogene verursachte, *fingerprint* Textur beobachtet werden. Die lamellare  $\alpha^*$  Phase ist in Abbildung 73c gezeigt und bildet sowohl eine Fächertextur als auch einen kleinen homeotropen dunklen Bereich links oben im Bild aus. Der Übergang von der lamellaren  $\alpha^*$  Phase in die  $\text{N}_{\text{RE}}^*$  Phase (Abbildung 73d) gestaltet sich sehr farbenfroh. Die bei tieferer Temperatur erneut auftretende cholesterischen Phase (Abbildung 73e) bildet die *oily streaks* Textur aus, welche jedoch eine unterschiedliche Farbe zur cholesterischen Phase in Abbildung 73a aufzeigt. Möglicherweise ist dies auf unterschiedliche

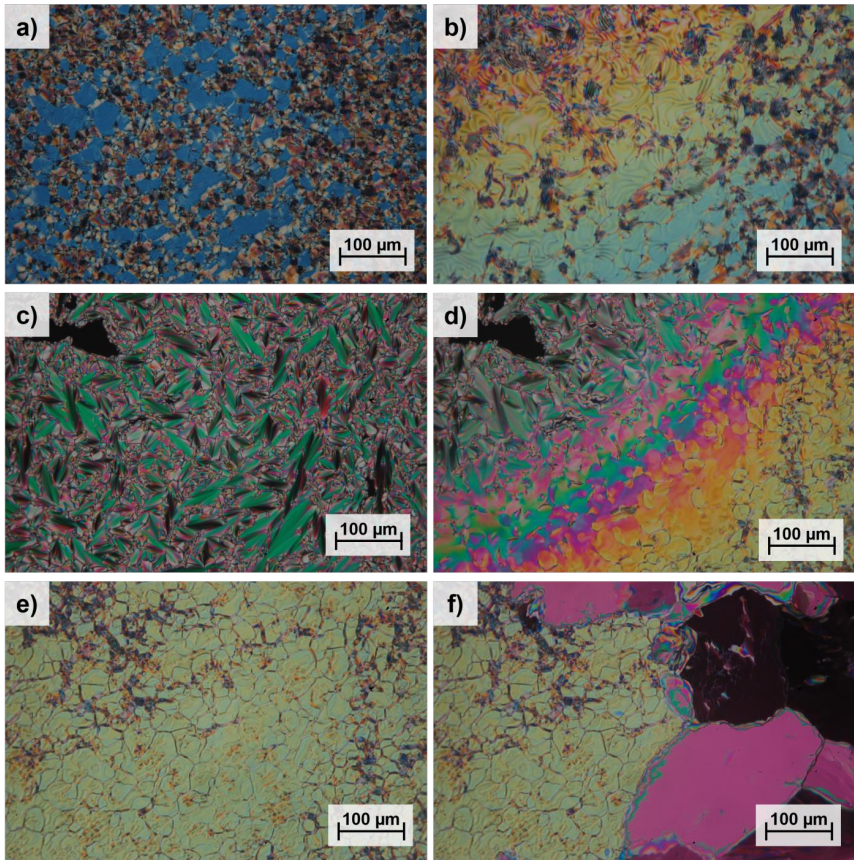


Abbildung 73: Die seltene *re-entrant* cholesterische Phase tritt im Kühlen in der 1.82 wt% Mischung von **G10** mit deuteriertem Formamid auf. Die cholesterische Phase bei 71°C in a) geht beim Abkühlen über in die lamellare  $\alpha^*$  Phase (b)), welche bei 67.2°C eine grüne Fächertextur ausbildet. d) Farbfröhler Phasenübergang in die  $N_{RE}^*$  Phase, deren Textur in e) bei 62.6°C fotografiert wurde, gezeigt. f)  $N_{RE}^*$  Phase in die kolumnare  $Col_1$  Phase über.

Werte der Helixganghöhe in  $N^*$  und  $N_{RE}^*$  Phase zurückzuführen. In Abbildung 73f ist der Übergang in eine kolumnare Phase zu sehen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, nimmt mit Abnahme der Temperatur die Ordnung der auftretenden flüssigkristallinen Phase zu. Die Symmetrie nimmt dadurch ebenfalls ab. Die cholesterische Phase tritt unterhalb einer flüssigkristallinen thermodynamisch stabilen Phase niedriger Symmetrie erneut auf, stellt also die Ausnahme dieser Regel dar. Die  $N_{RE}^*$  Phase ist

ein seltenes Phänomen und wurde erstmals in einer thermotropen Cyanoverbindung entdeckt [141]. Einige weitere Untersuchungen, teilweise auch mit anderen Phasen, konnten ebenfalls die *re-entrant* Phase beschreiben [142]. Jedoch ist es die Triebkraft der Bildung dieser Phase noch nicht ganz klar. Die hierfür diskutierten Gründe sind Frustration, sterische Faktoren und konkurrierende Fluktuationen [143].





## 9 Literaturverzeichnis

- [1] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6340.
- [2] V. N. Tsvetkov, *Acta Physicochimica URSS* **1942**, 132.
- [3] A. J. Leadbetter, P. G. WRIGHTON, *J. Phys. Colloques* **1979**, *40*, C3-234-C3-242.
- [4] A. J. Leadbetter, E. K. Norris, *Molecular Physics* **1979**, *38*, 669.
- [5] A. Sánchez Castillo, *Polarized micro-Raman spectroscopy. A modern technique to study the molecular orientational order of nematic and smectic liquid crystals*, Dr. Hut, München, **2013**.
- [6] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1971**, *4*, 1238.
- [7] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1972**, *6*, 936.
- [8] K. K. Kobayashi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *13*, 137.
- [9] N. Kapernaum, F. Giesselmann, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2008**, *78*, 62701.
- [10] Z. X. Fan, W. Haase, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 6066.
- [11] Takanishi, Ikeda, Takezoe, Fukuda, *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* **1995**, *51*, 400.
- [12] E. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.) *Applications in Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1 : Fundamentals*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [13] H. Stegemeyer (Ed.) *Lyotrope Flüssigkristalle. Grundlagen Entwicklung Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [14] J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2014**.
- [15] M. B. Sied, D. O. López, J. L. Tamarit, M. Barrio, *Liquid Crystals* **2002**, *29*, 57.
- [16] P. J. Stackhouse, M. Hird, *Liquid Crystals* **2008**, *35*, 597.
- [17] Y. Matsunaga, S. Miyamoto, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, *237*, 311.
- [18] I. G. Voigt-Martin, P. Simon, D. Yan, A. Yakimansky, S. Bauer, H. Ringsdorf, *Macromolecules* **1995**, *28*, 243.

- [19] P. Kékicheff, C. Grabielle-Madellmont, M. Ollivon, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *131*, 112.
- [20] J. R. Bruckner, *A first Example of a Lyotropic Smectic C\* Analog Phase. Design, Properties and Chirality Effects*, Springer International Publishing, **2016**.
- [21] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
- [22] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [23] K. Radley, A. Saupe, *Molecular Physics* **1978**, *35*, 1405.
- [24] S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 848.
- [25] M. D. Harjung, F. Giesselmann, *Physical review. E* **2018**, *97*, 32705.
- [26] C. Lazar, M. d. Wand, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12586.
- [27] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Physique Lett.* **1975**, *36*, 69.
- [28] M. Krüger, *Kollektive Dynamik ferro- und antiferroelektrischer Flüssigkristalle in elektrischen Feldern*, Mensch- & -Buch-Verl., Berlin, **2007**.
- [29] M. Kawaida, M. Nakagawa, T. Akahane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L1365-L1367.
- [30] S. T. Lagerwall, I. Dahl, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1984**, *114*, 151.
- [31] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- [32] G. Platz, J. Polike, C. Thunig, *Langmuir* **1995**, 4250.
- [33] D. Joachimi, C. Tschierske, A. Öhlmann, W. Rettig, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1021.
- [34] K. Kanie, J. Sekiguchi, X. Zeng, G. Ungar, A. Muramatsu, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 6885.
- [35] N. Lindner, M. Kölbel, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5261.
- [36] N. Pietschmann, A. Lunow, G. Brezesinski, C. Tschierske, F. Kuschel, H. Zschke, *Colloid Polym Sci* **1991**, *269*, 636.
- [37] S. Ujjiie, Y. Yano, *Chem. Commun.* **2000**, 79.
- [38] M. A. Schafheutle, H. Finkelmann, *Liquid Crystals* **1988**, *3*, 1369.
- [39] J. R. Bruckner, D. Krueerke, J. H. Porada, S. Jagiella, D. Blunk, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18198.
- [40] J. R. Bruckner, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2010**.
- [41] J. R. Bruckner, J. H. Porada, C. F. Dietrich, I. Dierking, F. Giesselmann, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 8934.
- [42] L. Li, C. D. Jones, J. Magolana, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2007**, 2313.

- [43] J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 13842.
- [44] J. R. Bruckner, F. Knecht, F. Giesselmann, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2016**, 17, 86.
- [45] D. Nonnenmacher, *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ*, Universität Stuttgart, **2014**.
- [46] M. Krueger, F. Giesselmann, *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 94102.
- [47] P. Martinot-Lagarde, *J. Phys. Colloques* **1976**, 37, C3-129-C3-132.
- [48] K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, 21, 224.
- [49] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L661-L663.
- [50] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [51] H. Schmiedel, A. Frieser, *Cryst. Res. Technol.* **1987**, 22, 581.
- [52] T. E. Lockhart, D. W. Allender, E. Gelerinter, D. L. Johnson, *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1655.
- [53] A. Michel-Lévy, A. Lacroix, *Les minéraux des roches*, **1988**, Librairie Polytechnique Baudry et cie, Paris.
- [54] A. Saupe, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1973**, 21, 211.
- [55] H.-R. Trebin, *Advances in Physics* **1982**, 31, 195.
- [56] J. Nehring, A. Saupe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 1.
- [57] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [58] M. Kléman, C. Williams, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **1973**, 28, 725.
- [59] P. Boltenhagen, O. Lavrentovich, M. Kleman, *J. Phys. II France* **1991**, 1, 1233.
- [60] A. C. Neville, S. Caveney, *Biol. Rev. Camb. Phil. Soc.* **1969**, 44, 531.
- [61] G. H. Brown J. J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures*, Academic Press, New York, **1979**.
- [62] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 9, 273.
- [63] G. Friedel, F. Grandjean, *Bull. Soc. Fr. Miner.* **1911**, 33, 192.
- [64] N. A. Clark, M. A. Handschy, S. T. Lagerwall, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, 94, 213.
- [65] N. A. Clark, T. P. Rieker, J. E. MacLennan, *Ferroelectrics* **1988**, 85, 79.
- [66] D. Demus, *Krist. Techn.* **1975**, 10, 933.

- [67] F. Knecht, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, **2013**.
- [68] M. Brunet, N. Isaert, *Ferroelectrics* **1988**, *84*, 25.
- [69] M. Glogarová, J. Fousek, L. Lejček, J. Pavel, *Ferroelectrics* **1984**, *58*, 161.
- [70] M. Glogarová, L. Lejček, J. Pavel, V. Janovec, J. Fousek, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, *91*, 309.
- [71] M. Brunet, C. Williams, *Ann. Phys.* **1978**, *3*, 237.
- [72] M. de Broglie, E. Friedel, *Compt. rend.* **1923**, *176*, 738.
- [73] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1912**, *17*, 43.
- [74] P. Davidson, D. Petermann, A. M. Levelut, *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 113.
- [75] Anton Paar, *Instruction Manual - SAXSess: Small-angle X-ray Scattering System*, **2008**, Graz, Österreich.
- [76] D. L. Dorset, *J. Lipid Res.* **1987**, *28*, 933.
- [77] C. V. Raman, University of Calcutta, **1922**.
- [78] D. A. Long, *The Raman effect*, Wiley, New York, Chichester, **2001**.
- [79] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestley, *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *31*, 1552.
- [80] E. B. Priestley, P. S. Pershan, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1973**, *23*, 369.
- [81] M. D. Ossowska-Chruściel, R. Korlacki, A. Kocot, R. Wrzalik, J. Chruściel, S. Zalewski, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2004**, *70*, 41705.
- [82] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, J. Thoen, *Liquid Crystals* **2004**, *31*, 229.
- [83] H. Sun, M. D. Roth, B. M. Fung, *Liquid Crystals* **2001**, *28*, 1469.
- [84] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestley, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 4635.
- [85] W. Jeremy Jones, D. K. Thomas, D. W. Thomas, G. Williams, *Journal of Molecular Structure* **2004**, *708*, 145.
- [86] N. Hayashi, T. Kato, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2001**, *63*, 21706.
- [87] N. Hayashi, T. Kato, T. Ando, A. Fukuda, S. Kawada, S. Kondoh, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2003**, *68*, 11702.
- [88] N. Hayashi, T. Kato, T. Aoki, T. Ando, A. Fukuda, S. S. Seomun, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2002**, *65*, 41714.
- [89] M. D. Harjung, C. P. J. Schubert, F. Knecht, J. H. Porada, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7452.

- [90] C. Tschierske, A. Lunow, D. Joachimi, F. Hentrich, D. Girdziunaite, H. Zschke, A. Mädicke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Liquid Crystals* **1991**, 9, 821.
- [91] M. Kölbl, T. Beyersdorff, C. Tschierske, S. Diele, J. Kain, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3821.
- [92] C. P. J. Schubert, C. Müller, A. Bogner, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *Soft matter* **2017**, 13, 3307.
- [93] C. P. J. Schubert, A. Bogner, J. H. Porada, K. Ayub, T. Andrea, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 4581.
- [94] Z. Ahmed, C. Müller, J. J. Johnston, K. Nguyen, C. P. J. Schubert, K. Abitaev, S. Marino, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *Liquid Crystals* **2018**, 1.
- [95] I. Rupar, K. M. Mulligan, J. C. Roberts, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3729.
- [96] F. Knecht, C. P. J. Schubert, R. P. Lemieux, M. A. Osipov, F. Giesselmann, *On the nature of the La -La' tilting transition in lyotropic lamellar liquid crystals*. zur Veröffentlichung bei Phys. Rev. E eingereicht, **2019**.
- [97] H. Takezoe, K. Kondo, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, 21, L627-L629.
- [98] F. Fried, J. M. Gilli, P. Sixou, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, 98, 209.
- [99] B. R. Harkness, D. G. Gray, *Macromolecules* **1990**, 23, 1452.
- [100] J. Partyka, K. Hiltrop, *Liquid Crystals* **1996**, 20, 611.
- [101] S.-Y.T. Tzeng, C.-N. Chen, Y. Tzeng, *Liquid Crystals* **2010**, 37, 1221.
- [102] H.-R. Dübal, C. Escher, D. Ohlendorf, *Ferroelectrics* **1988**, 84, 143.
- [103] G. Maxein, S. Mayer, R. Zentel, *Macromolecules* **1999**, 32, 5747.
- [104] M. L. Berkowitz, R. Vácha, *Accounts of chemical research* **2012**, 45, 74.
- [105] S. Leikin, V. A. Parsegian, D. C. Rau, R. P. Rand, *Annual review of physical chemistry* **1993**, 44, 369.
- [106] D. M. Leneveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, *Nature* **1976**, 259, 601.
- [107] L. J. Lis, M. McAlister, N. Fuller, R. P. Rand, V. A. Parsegian, *Biophysical Journal* **1982**, 37, 657.
- [108] T. J. McIntosh, *Current Opinion in Structural Biology* **2000**, 10, 481.
- [109] J. Milhaud, *Biochimica et biophysica acta* **2004**, 1663, 19.
- [110] J.-X. Cheng, S. Pautot, D. A. Weitz, X. S. Xie, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, 100, 9826.
- [111] B. A. Bergenstaahl, P. Stenius, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5944.

- [112] L. Tayebi, Y. Ma, D. Vashae, G. Chen, S. K. Sinha, A. N. Parikh, *Nature Mater* **2012**, *11*, 1074.
- [113] L. Saiz, M. L. Klein, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 482.
- [114] S. J. Marrink, M. Berkowitz, H. J. C. Berendsen, *Langmuir* **1993**, *9*, 3122.
- [115] R. Kjellander, S. Marčelja, *Chemical Physics Letters* **1985**, *120*, 393.
- [116] S. Marčelja, N. Radić, *Chemical Physics Letters* **1976**, *42*, 129.
- [117] P. Attard, M. T. Batchelor, *Chemical Physics Letters* **1988**, *149*, 206.
- [118] Sigma-Aldrich, "Material Safety Data Sheet", can be found under [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).
- [119] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, CRC Press, Hoboken, **2015**.
- [120] R. A. Nyquist, *Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra*, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [121] J. C. Lindon (Ed.) *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [122] A. Kocot, J. K. Vij, T. S. Perova, K. Merkel, V. Swaminathan, S. P. Sreenilayam, N. Yadav, V. P. Panov, P. J. Stevenson, A. Panov et al., *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 94903.
- [123] B. H. Torrie, B. A. Brown, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, *25*, 183.
- [124] A. Mortensen, O. F. Nielsen, J. Yarwood, v. Shelley, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5221.
- [125] A. de Vries, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1977**, *41*, 27.
- [126] A. de Vries, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 25.
- [127] A. de Vries, A. Ekachai, N. Spielberg, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1979**, *49*, 143.
- [128] P. Rudquist, M. A. Osipov, F. Giesselmann, *Liquid Crystals* **2018**, *45*, 2097.
- [129] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2006**, *7*, 20.
- [130] A. de Vries, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1979**, *49*, 179.
- [131] S. T. Lagerwall, P. Rudquist, F. Giesselmann, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2009**, *510*, 148/[1282]-157/[1291].
- [132] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, M. D. Radcliffe, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2002**, *66*, 31703.
- [133] J. C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, D. Nonnenmacher, K. Ayub, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 364.

- [134] P. J. Collings, B. R. Ratna, R. Shashidhar, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2003**, 67, 21705.
- [135] A. Bogner, *Maßgeschneiderte smektische Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ : Struktur-Eigenschaftsvariationen in nanosegregierenden Organosiloxanen und Organocarbosilanen*, Universität Stuttgart.
- [136] V. A. Parsegian, T. Zemb, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2011**, 16, 618.
- [137] M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2007**, 76, 51706.
- [138] Y. P. Panarin, v. Panov, O. E. Kalinovskaya, J. K. Vij, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2967.
- [139] M. Hishida, K. Tanaka, *Physical review letters* **2011**, 106, 158102.
- [140] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2011**.
- [141] P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 48.
- [142] P. E. Cladis, *Liquid Crystals* **1998**, 24, 15.
- [143] G. W. Gray, V. Vill, H. W. Spiess, D. Demus, J. W. Goodby, *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley VCH, s.l., **2009**.

*„Je schneller ihr lauft, desto weiter kommt ihr vom Weg ab“*

Isaak von Stella