

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ

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

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Dorothee Nonnenmacher

aus Ludwigsburg

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann

Mitberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2014

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2014

Für Stefanie Irene Besserer

*02.01.1984

†04.05.2013

ii

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Stuttgart, den 03.04.2014

Die vorliegende Arbeit entstand aus der Bearbeitung des Projekts „fundamental science and device challenges of chiral/polar liquid crystals“ welches von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des *Materials World Network* Programms (DFG Gi 243/6) gefördert wurde. Einzelne Aspekte dieser Arbeit wurden in Posterbeiträgen und Vorträgen auf Tagungen und in Fachzeitschriften veröffentlicht:

Tagungsbeiträge zur Arbeit:

“Orientational fluctuations near the smectic-A to smectic-C transition in `de Vries`-type liquid crystals”, 24rd International Liquid Crystal Conference, Mainz 2012, Vortrag.

“Inversion of sign of the spontaneous polarization in de Vries-like liquid crystals with nanosegregation”, 30th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Niagara Falls (Ontario, Kanada) 2011, Vortrag.

“Puzzling ferroelectric behavior in de Vries-like liquid crystals with nanosegregation”, 23rd International Liquid Crystal Conference, Krakau (Polen) 2010, Vortrag.

„Puzzling ferroelectric behavior in de Vries-like liquid crystals with nanosegregation“, 38. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz 2010, Vortrag.

“On the origin of nanosegregation and de Vries behavior in ferroelectric liquid crystals“, 10th European Conference on Liquid Crystals, Colmar (Frankreich) 2009, Posterbeitrag.

“The connection between nanosegregation and de Vries behavior in ferroelectric liquid crystals“, 37. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Stuttgart 2009, Posterbeitrag.

Publikationen zur Arbeit:

“Sign Inversion of the Spontaneous Polarization in a ‘de Vries’-Type Ferroelectric Liquid Crystal“, **D. Nonnenmacher**, R. P. Lemieux, M. A. Osipov, F. Giesselmann, *Chem. Phys. Chem.* 15 (2014), 1368.

“Orientational Fluctuations Near the Smectic A to Smectic C Phase Transition in Two ‘de Vries’-Type Liquid Crystals“, **D. Nonnenmacher**, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *Chem. Phys. Chem.* 14 (2013), 2990.

“Tuning ‘de Vries-like’ properties in siloxane- and carbosilane-terminated smectic liquid crystals“, Q. Song, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013), 343.

“Elucidating the smectic A-promoting effect of halogen end-groups in calamitic liquid crystals, I. Rupar”, K. M. Mulligan, J. C. Roberts, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013), 3729.

“Tuning the frustration between SmA- and SmC-promoting elements in liquid crystals with 'de Vries-like' properties“, Q. Song, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Chemical Communications* 47 (2011), 4781.

“Design of Liquid Crystals with "de Vries-like" Properties: Frustration between SmA- and SmC-Promoting Elements“, J. C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, **D. Nonnenmacher**, K. Ayub, F. Giesselmann, R. P. Lemieux *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), 364.

“Unconventional ferroelectric behavior in nanosegregating liquid crystals with de Vries-like behavior“, **D. Nonnenmacher**, M. A. Osipov, J. C. Roberts, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *Physical Review E* 82 (2010), 031703.

Weitere Publikationen

“Molecular theory of smectic ordering in liquid crystals with nanoscale segregation of different molecular fragments“, M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, N. Kapernaum, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, *Physical Review E* 84 (2011), 051704.

“Conference Report: 38th German Topical Meeting on Liquid Crystals“, **D. Nonnenmacher**, F. Schoerg, N. Kapernaum, D. Krueerke *Liquid Crystals Today* 20 (2011), 22.

“Microfluidic Synthesis of Highly Shape-Anisotropic Particles from Liquid Crystalline Elastomers with Defined Director Field Configurations“, C. Ohm, N. Kapernaum, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel *J. Mater. Chem. C* 133 (2011), 5305.

“The effect of lactate unit number in compounds with azo group in the molecular core“, V. Novotna, V. Hamplova, M. Kaspar, N. Podoliak, A. Bubnov, M. Glogarova, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, *Liquid Crystals* 38 (2011), 649.

“Antiferroelectric phase in liquid crystalline compounds containing an azo group in their molecular core“, M. Kaspar, V. Novotna, V. Hamplova, N. Podoliak, **D. Nonnenmacher**, F. Giesselmann, M. Glogarova *Liquid Crystals* 38 (2011), 309.

Danksagung

Mein Dank gebührt allen, die mich während der Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Frank Gießelmann für die Möglichkeit der freizügigen Bearbeitung des spannenden Themas und für die Chance, an einem internationalen Projekt mitarbeiten zu dürfen,
- Prof. Dr. Helmut Bertagnolli für die Anfertigung des Zweitgutachtens, sowie Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,
- Dr. Stefan Jagiella, Dr. Daniel Krüerke, Dr. Ute Dawin, Dr. Constanze Hägele, Dr. Nadia Kapernaum, Dr. Alberto Sánchez-Castillo, Dr. Jan Porada, Andreas Bogner, Florian Schörg, Dr. Peter Staffeld, Johanna Bruckner, Frank Jenz für die gute Arbeitsatmosphäre und die großartige gemeinsamen Zeit,
- Prof. Dr. Robert Lemieux und seinem Arbeitskreis der Queen's University für die Bereitstellung vieler neuer Verbindungen, die erfolgreiche Zusammenarbeit und die geniale Zeit während meines Forschungsaufenthalts an der Queen's University (Kingston, Kanada),
- Prof. Dr. Mikhail Osipov für die sehr fruchtbare Kooperation,
- allen Mitgliedern des MWN-Projektes, im Besonderen Prof. Dr. Sven Lagerwall, Prof. Dr. David Walba, Prof. Dr. Mikhail Osipov, Prof. Dr. Robert Lemieux, Prof. Dr. Per Rudquist und Prof. Dr. Joseph Maclennan für die lehrreichen wissenschaftlichen Diskussionen und interessanten und unterhaltsamen Gespräche auf verschiedene Tagungen und Projektmeetings,
- Dr. Nadia Kapernaum und Dr. Jan Porada für das Korrekturlesen dieser Arbeit und der vielseitigen Unterstützung, sowie der guten Zeit u. a. auf den gemeinsamen Tagungsreisen,
- Dr. Martin Kaller aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Laschat für zahlreiche DSC Messungen,
- meinen Forschungspraktikanten Johanna Bruckner, Julia Fischer, Frank Jenz und Emanuel Beck für ihr großes Engagement,
- Jürgen Huske und Boris Tschertsche für die Hilfsbereitschaft bei elektronischen Problemen,
- Meiner Familie - im Besonderen meinem Freund Fabian Heidelberg - und meinen Freunden für ihre Liebe, den starken Rückhalt und die stetige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Grundlagen	1
1.1	Smektische Flüssigkristalle	2
1.1.1	Nanosegregation in smektischen Flüssigkristallen	4
1.1.2	Verschiedene Modelle zur Beschreibung der SmA-Phase	6
1.1.3	Smektischer A-C-Phasenübergang	7
1.2	Die ferroelektrische smektische C*-Phase	10
2	Zielsetzung	15
3	Methodisch-experimenteller Teil	17
3.1	Polarisationsmikroskopie	17
3.2	Registrierende Differentialkalorimetrie (DSC)	18
3.3	Messungen des Tiltwinkels θ und der spontanen elektrischen Polarisation P_s	19
3.3.1	Polarisationsoptische Messung des Tiltwinkels	20
3.3.2	Elektro-optische Messung des Tiltwinkels	22
3.3.3	Messung der spontanen elektrischen Polarisation	25
3.4	Röntgenbeugung	27
3.4.1	Röntgenkleinwinkeluntersuchungen (SAXS)	31
3.4.2	Röntgenweitwinkeluntersuchungen (WAXS)	33
3.4.3	Bestimmung des Tiltwinkels aus dem 2D Röntgendiffraktogramm	34
3.4.4	Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2	36
4	Verwendete Substanzen	39
5	Teil A: Untersuchungen zum Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs vom de Vries-Typ	45
5.1	Spezielle Grundlagen: Modelle zur Erklärung des Verhaltens von Flüssigkristallen vom de Vries-Typ	45
5.2	Ergebnisse	47
5.2.1	Quantitativer Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Moleküllänge, Tiltwinkel und Orientierungsordnungsparameter	47
5.2.2	Experimentelle Ergebnisse	49

5.3	Schlussfolgerungen zum Mechanismus des A-C-Phasenübergangs	59
5.4	Berechnung der molekularen Tiltwinkelfluktuationen $\delta\alpha_{rms}$	61
6	Teil B: Untersuchungen zum rationalen Design von smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ	65
6.1	Spezielle Grundlage: Design Strategie für Flüssigkristalle vom de Vries-Typ	65
6.2	Ergebnisse und Diskussion	68
6.2.1	Frustrierte binäre Mischungen	68
6.2.2	Frustrierte Mesogene	77
7	Teil C: Ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation in einem Flüssigkristall vom de Vries-Typ	87
7.1	Spezielle Grundlage: molekulare Theorie	89
7.2	Ergebnisse und Diskussion	93
7.2.1	Analyse anhand der molekularen Theorie von Osipov <i>et al.</i>	93
7.2.2	Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation in einem binären System	94
7.2.3	Einfluss der Nanosegregation auf die Konzentrationsabhängigkeit der Inversionstemperatur	105
8	Zusammenfassung	113
9	Summary	117
10	Literaturverzeichnis	119

1 Einführung und Grundlagen

Der flüssigkristalline Zustand ist ein eigenständiger Aggregatzustand, der zwischen dem flüssigen und dem kristallinen Zustand einzuordnen ist. Moleküle, die flüssigkristalline Phasen bilden, werden daher auch als Mesogene (von griech. mesos: mittig) bezeichnet. Ursächlich für die Ausbildung dieses speziellen Aggregatzustandes ist im Wesentlichen die Formanisotropie der Mesogene. So werden Flüssigkristalle beispielsweise von stäbchenförmigen (kalamitischen) oder scheinchenförmigen (diskotischen) Molekülen gebildet. Im Gegensatz zu Kristallen zeigen Flüssigkristalle eine gewisse Fließfähigkeit, verfügen aber im Gegensatz zu gewöhnlichen Flüssigkeiten über eine langreichweitige Orientierungsfernordnung – im Falle stäbchenförmiger Moleküle der Moleküllängsachsen, im Falle scheinchenförmiger Verbindungen der kurzen Molekülachsen. Dadurch können Flüssigkristalle wie Kristalle anisotrope Eigenschaften aufweisen, verfügen aber dabei zusätzlich über Fluidität, die in manchen Fällen sogar mit der einer gewöhnlichen Flüssigkeit vergleichbar ist [1]. Des Weiteren ist es möglich, dass manche flüssigkristalline Phasen, wie einige Kristalle, ferroelektrische Eigenschaften besitzen können. So entdeckten 1980 Clark und Lagerwall das ferroelektrische Schalten von oberflächenstabilisierten chiralen smektischen C (SmC^*) Flüssigkristallen (siehe Kapitel 1.2.) [2, 3].

Bis heute ist die kommerziell wichtigste Anwendung von Flüssigkristallen in der Displaytechnologie zu finden. Hierbei werden fast ausschließlich nematische Flüssigkristalle (siehe Kapitel 1.1.) verwendet. Alternative, ferroelektrische Flüssigkristalldisplays haben jedoch einige Vorteile, wie beispielsweise Schaltzeiten im Mikrosekundenbereich. Trotzdem gibt es bis heute kaum eine kommerzielle Anwendungen dieses Flüssigkristalltyps in der Displaytechnologie. Dies liegt vor allem an der Ausbildung von bestimmten Defekten, welche durch eine starke Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke bedingt sind. Diese Defekte mindern die Qualität von elektro-optischen Anwendungen dramatisch.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von sogenannten de Vries-Flüssigkristallen. Diese weisen smektische A- (SmA -) und smektische C-Phasen (SmC -) auf, die im Gegensatz zu den SmA - und SmC -Phasen konventioneller Smektogene kaum eine Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke zeigen. Solche Materialien sind daher auch für die technische Anwendung in ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays von besonderem Interesse. Um ein besseres Verständnis der Zielsetzung dieser Arbeit (siehe Kapitel 2) zu bekommen, werden zunächst die smektischen Phasen sowie die ferroelektrische SmC^* -Phase genauer erklärt. Speziellere Grundlagen sind zu Beginn der jeweiligen Ergebniskapitel (Kapitel 5-7) dargestellt. Der erste Ergebnisteil beschränkt sich dabei auf die Untersuchungen zum Mechanismus des SmA - SmC -Phasenübergangs (kurz: A-C-Phasenübergang) in Flüssigkristallen vom de Vries-Typ, der zweite Teil auf die Untersuchungen zum rationalen Design dieser speziellen Flüssigkristalle. Der letzte Teil handelt schließ-

lich von einer ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation in einem Flüssigkristall vom de Vries-Typ.

1.1 Smektische Flüssigkristalle

In dieser Arbeit werden ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle aus stäbchenförmigen Molekülen behandelt. Thermotrope Flüssigkristalle haben allgemein bei konstantem Druck eine nur von der Temperatur abhängige Phasenabfolge. Abbildung 1a zeigt die Strukturformel eines typischen calamitischen Mesogens, welches aus einem aromatischen Kern mit langen terminalen Alkylketten besteht. Dieses Mesogen zeigt eine typische INAC-Phasenabfolge (Abkürzung für die Abfolge von isotrop, nematisch, smektisch A und smektisch C), welche in Abbildung 1b-e schematisch anhand eines Ensembles stäbchenförmiger Moleküle dargestellt ist. Im Gegensatz zum isotropen Zustand (Abbildung 1b), weist die nematische Phase (Abbildung 1c), wie auch alle anderen flüssigkristallinen Phasen, eine Parallelorientierung der Moleküllängsachsen über einen makroskopischen Bereich auf, d. h. eine langreichweitige Orientierungsfernordnung. Die Molekülschwerpunkte sind dabei isotrop verteilt. Der Direktor \mathbf{n} ist dabei die Symmetrieachse der Orientierungsverteilungsfunktion ODF (engl.: *orientational distribution function*, siehe Kapitel 3.4.4) der Moleküllängsachsen.

Im Gegensatz zur nematischen Phase sind in der SmA- und in der SmC-Phase die Moleküle in Schichten mit der smektischen Schichtdicke d_A bzw. d_C angeordnet (siehe Abbildung 1d und e). Dies bedeutet, dass smektische Phasen neben der Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen noch eine eindimensionale Translationsfernordnung der Molekülschwerpunkte aufweisen. In der SmA-Phase steht der Direktor \mathbf{n} parallel zu der Schichtnormalen \mathbf{k} , in der SmC Phase schließen \mathbf{n} und \mathbf{k} den Winkel θ (Tiltwinkel) ein.

Die Qualität der Orientierungsfernordnung um \mathbf{n} wird durch den nematischen Ordnungsparameter S_2 , quantifiziert [4]:

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

wobei β der Winkel zwischen der molekularen Längsachse \mathbf{m} eines einzelnen Moleküls und dem Direktor \mathbf{n} , der mittleren Richtung aller \mathbf{m} 's, ist. Der Mittelwert, welcher aus den Orientierungen aller Moleküle erhalten wird, entspricht dabei dem zeitlichen Mittelwert über alle Orientierungen eines einzelnen Moleküls (ergodisches Theorem). Bei perfekter Orientierung ist der molekulare Neigungswinkel für alle Moleküle $\beta = 0$ und somit $S_2 = 1$. Im Gegensatz dazu ist für die isotrop flüssige Phase $S_2 = 0$.

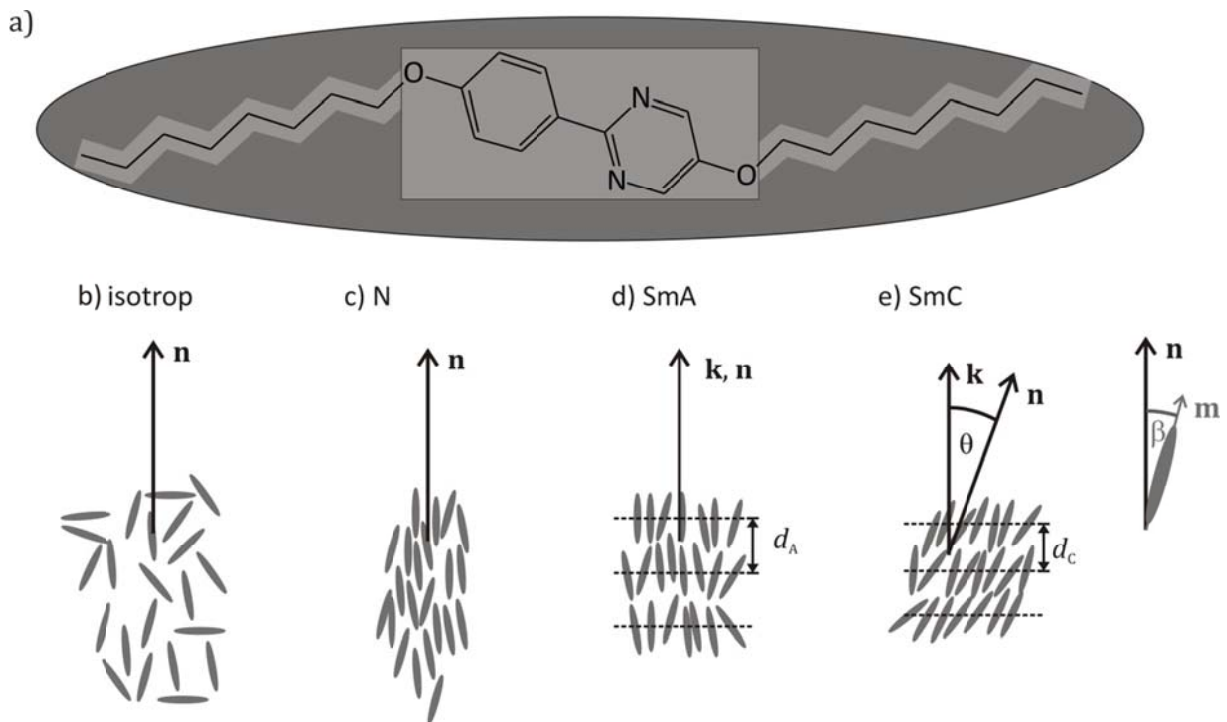


Abbildung 1: Strukturformel eines typischen calamitischen Mesogens mit der überlagerten Darstellung in Form eines starren Kerns mit terminalen, flexiblen Ketten (hellgrau) oder der weiter vereinfachten Form eines Stäbchens (dunkelgrau) (a). Schematische Darstellung der typischen Phasenfolge eines calamitischen Mesogens mit der isotropen Phase (b), der nematischen Phase (c), sowie der smektischen A-Phase mit der Schichtdicke d_A (d) und der smektischen C-Phase mit der Schichtdicke d_C und dem Tiltwinkel θ (e). Der Direktor \mathbf{n} beschreibt die mittlere Vorzugsrichtung aller Moleküllängsachsen, wobei die molekulare Längsachse \mathbf{m} eines einzelnen Mesogens den Winkel β mit \mathbf{n} einschließt.

Nematische und smektische Phasen haben einen Orientierungsordnungsparameter zwischen 0 und 1 - für smektische A-Phasen beispielsweise werden typischerweise temperaturabhängige Werte für S_2 zwischen 0.7 und 0.8 gefunden [5].

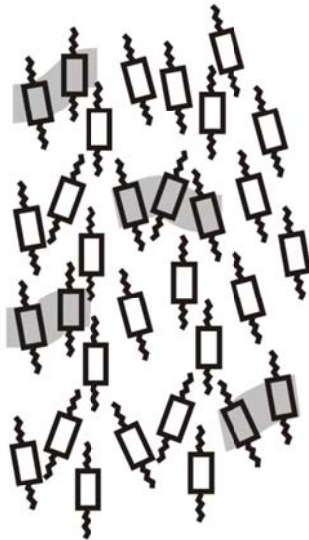
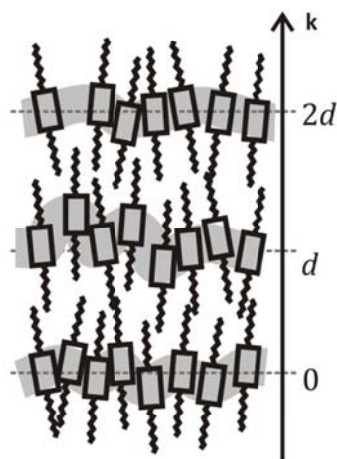
Die Güte der Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte in der smektischen Phase wird mit einem weiteren Ordnungsparameter beschrieben, dem smektischen Ordnungsparameter Σ [6]:

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

Dabei ist κ die Position der Molekülschwerpunkte entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} relativ zum Ursprung bei der maximalen Teilchendichte der ersten smektischen Schicht und d ist die smektische Schichtdicke. Bei Abwesenheit von Translationsordnung, beispielsweise in der nematischen oder isotropen Phase, ergibt sich eine einheitliche Teilchendichteverteilung entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} und $\Sigma = 0$, wobei bei perfekter Translationsordnung $\Sigma = 1$ ist. Experimentell ist dieser smektische Ordnungsparameter sehr viel schwerer zugänglich als der nematische und es gibt nur äußerst wenige quantitative Studien [7].

1.1.1 Nanosegregation in smektischen Flüssigkristallen

Die einfachste molekulare Theorie zur Beschreibung der Stabilität und Orientierungsordnung von Flüssigkristallen ist die Maier-Saupe-Theorie [8]. In dieser Theorie reicht zur Beschreibung der nematischen Phase allein die Anisotropie der London'schen Dispersionskräfte aus. Bei der Bildung von smektischen Phasen spielen allerdings auch konträre Eigenschaften wie der unterschiedliche Platzbedarf einzelner Molekülsegmente oder spezifische zwischenmolekulare Kräfte eine große Rolle. So bildet sich die Schichtstruktur der smektischen Phasen u. a., weil Segmente mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. flexibel/starr oder polar/unpolar, im Nanometerbereich segregieren, was letztendlich als Nanosegregation oder auch historisch als Mikroseggregation bezeichnet wird [9]. Grund für solch eine Segregation kann z. B. sein, dass energetisch ungünstigere Aryl-Alkyl-Kontakte durch energetisch günstigere Aryl-Aryl-Kontakte ersetzt werden [10]. Abbildung 2 zeigt schematisch Aryl-Aryl-Kontakte in nematischen Phasen und smektischen A-Phasen aus verschiedenen Mesogenen. So bilden Moleküle mit aromatischer Kerngruppe und kurzen aliphatischen Ketten bevorzugt breite nematische Phasen und gegebenenfalls nur schmale smektische Phasen (Abbildung 2a). Mit zunehmender Länge der Alkylketten nimmt die Stabilität der nematischen Phasen ab, da auch die Aryl-Aryl-Kontakte abnehmen [11] (Abbildung 2b). Segregieren die Aryl- und Alkylsegmente in Schichten, werden die ungünstigeren Aryl-Alkyl-Kontakte durch günstigere Aryl-Aryl-Kontakte ersetzt (Abbildung 2c). Durch Einführung von z. B. Perfluor- oder Siloxansegmenten kann diese Nanosegregation drastisch verstärkt werden. Man spricht im Allgemeinen erst bei solchen Mesogenen von nanosegregierten Flüssigkristallen. Terminale Siloxangruppen beispielsweise sind sowohl mit Alkyl- als auch mit Arylsegmenten inkompatibel und segregieren zu einem „virtuellen Siloxanrückrat“ (Abbildung 2 d) [12]. Dies verstärkt die Tendenz zur Bildung smektischer Schichten und erhöht die smektische Translationsordnung ähnlich wie in SCLCP-Systemen (engl. *Side-chain liquid-crystal polymers*) [13]. Diese starke Agglomeration der Siloxansegmente in Schichten hat eine völlige Unterdrückung der nematischen Phase zur Folge. Daher bilden derartige Mesogene beim Abkühlen aus der isotropen Phase direkt smektische Phasen aus.

a) nematische Phase
mit kurzen terminalen Alkylkettenb) nematische Phase
mit langen terminalen Alkylkettenc) konventionelle SmA-Phase
mit langen terminalen Alkylketten

d) nanosegregierte SmA-Phase

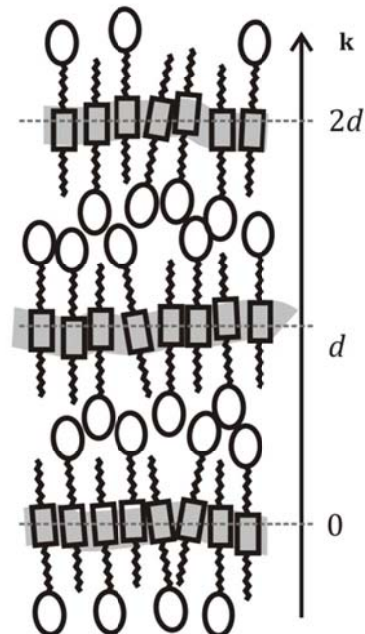


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Aryl-Aryl-Kontakte (grau unterlegte Flächen) in nematischen Phasen aus Mesogenen mit aromatischer Kerngruppe (Rechteck) und kurzen bzw. langen aliphatischen Ketten (Zickzacklinien), sowie smektische A-Phasen aus Mesogenen mit und ohne nanosegregierenden Gruppen (Ellipse). Bei Mesogenen mit kürzeren Alkylketten (a) lässt die nematische Phase viele Aryl-Aryl Kontakte zu (grau unterlegt). Mit länger werdenden Alkylketten nehmen die Aryl-Aryl-Kontakte zugunsten der energieungünstigeren Aryl-Alkyl-Kontakte ab (b). Dadurch nanosegregieren diese bevorzugt in smektischen Schichten (c). In nanosegregierten SmA-Phasen wird die Schichtbildung z. B. durch Siloxanendgruppen (Ellipse) zusätzlich begünstigt, was auch in der Regel zu einer Erhöhung der Translationsordnung führt (d).

1.1.2 Verschiedene Modelle zur Beschreibung der SmA-Phase

Aufgrund der optischen Uniaxialität der SmA-Phase kam es zu der vereinfachten Vorstellung, dass die Moleküllängsachsen entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} orientiert sind und nur schwach um den Direktor \mathbf{n} fluktuieren. Dies würde bedeuten, dass die smektische Schichtdicke der SmA-Phase d_A in etwa der Moleküllänge L entspricht. Die röntgenographisch ermittelte smektische Schichtdicke d_A in der SmA-Phase ist jedoch generell 5-10% kleiner als die berechnete Moleküllänge L . Dies wurde zuerst von Diele *et al.* festgestellt [14]. Typischerweise steigt die Schichtdicke zunächst beim Abkühlen mehr oder weniger linear an und erreicht am A-C-Phasenübergang ein Maximum, das immer noch kleiner als die Moleküllänge ist. Zunächst wurde der Unterschied zwischen d und L mit konformationeller Unordnung (Abbildung 3a) oder wechselseitiger Verzahnung der Moleküle zwischen den Schichten erklärt (Abbildung 3b) [14, 15].

Der Kristallograph Adrian de Vries schlug zu dieser Zeit ein alternatives Modell vor – das sogenannte *non-correlation*-Modell (Abbildung 3c). Dieses Modell geht davon aus, dass die Moleküle bereits in der SmA-Phase geneigt sind [16]. Allerdings sind die molekularen Tilt-richtungen nur innerhalb der Schichten langreichweitig korreliert, jedoch nicht zwischen den verschiedenen Schichten. Die zufällige Anordnung der molekularen Tilt-richtungen führt zu einer optisch uniaxialen Struktur, da das sichtbare Licht mit seiner durchschnittlichen Wellenlänge λ_d über hunderte von smektischen Schichten mittelt ($\lambda_d \gg d$). Später wurde dieses Modell von de Vries durch das sogenannte *diffuse-cone*-Modell (diffuser Kegel, Abbildung 3d) ersetzt [17, 18]. In diesem Modell sind aufgrund der nicht perfekten Orientierungsordnung die meisten Moleküle in der SmA-Phase substanziiell geneigt, was bedeutet, dass die molekularen Tilt-richtungen innerhalb der Schichten nicht korreliert sind. Die Neigung der Moleküle um die Schichtnormale \mathbf{k} wird durch einen Kegel symbolisiert, dessen Öffnungswinkel dem mittleren Molekülneigungswinkel β_{rms} entspricht.

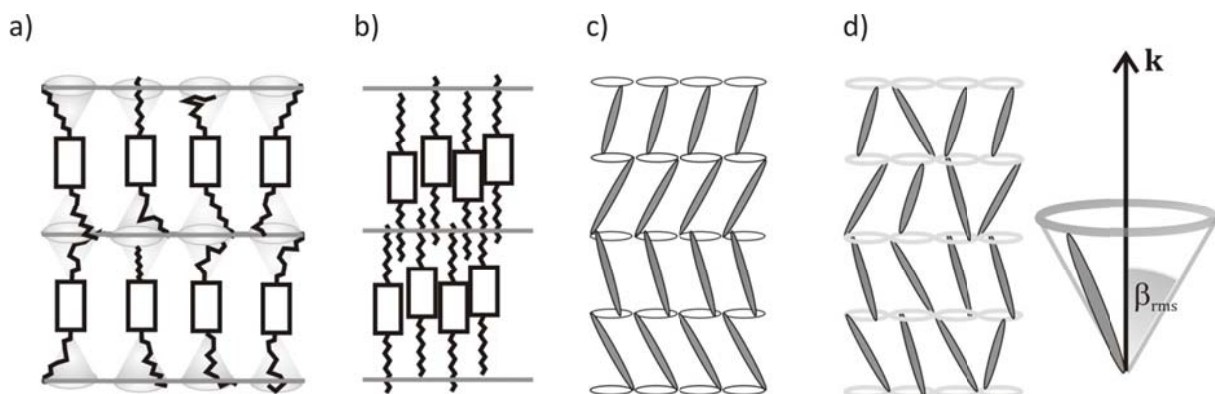


Abbildung 3: Drei mögliche Modelle zur Erklärung des Unterschieds zwischen der Moleküllänge und der Schichtdicke in der SmA-Phase: Konformationelle Unordnung der flexiblen Ketten (a), Verzahnung der Moleküle zwischen den Schichten (b), das *non-correlation*-Modell (c) und das *diffuse-cone*-Modell (d). Erklärung siehe Text.

Wie bereits erwähnt, werden typischerweise für smektische A-Phasen Orientierungsordnungsparameter S_2 zwischen 0.7 und 0.8 gefunden, was molekularen Fluktuationen um den Direktor mit einem mittleren Molekülneigungswinkel von $\beta_{\text{rms}} = \sqrt{\langle \beta^2 \rangle} = 26^\circ\text{-}21^\circ$ entspricht [5]. Ein direkter mathematischer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der SmA-Phase d_A und dem Orientierungsordnungsparameter S_2 lieferten Lagerwall *et al.* mit folgender Gleichung [19].

$$d_A \approx L \frac{S_2 + 2}{3}. \quad (3)$$

Liegt der Orientierungsordnungsparameter S_2 der SmA-Phasen zwischen 0.7 und 0.8, dann muss die Schichtdicke d_A nach dieser Gleichung durchaus 5-10% kleiner als die berechnete Moleküllänge L sein (siehe Abbildung 4a-b). Somit lässt sich die kleinere Schichtdicke schon allein mit den Orientierungsfluktuationen der Moleküle erklären.

1.1.3 Smektischer A-C-Phasenübergang

Wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt, würde die smektische Schichtdicke der SmC-Phase d_C bei gleichbleibender Orientierungsordnung ($S_2 = \text{const.}$) entsprechend der Gleichung:

$$d_C = d_A \cos \theta \approx L \cos \theta \quad (4)$$

mit zunehmendem Tiltwinkel θ abnehmen. Abbildung 5 zeigt diesen Zusammenhang exemplarisch anhand der von Taylor *et al.* ermittelten Tiltwinkel [20] und der von Kumar ermittelten Schichtdicken von TBBA (Terephthal-bis-(4-n-butylanilin)) [21]. Die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkel lässt sich hier empirisch mit folgendem Potenzgesetz beschreiben:

$$\theta \propto (T_c - T)^\gamma, T < T_c, \quad (5)$$

mit γ als dimensionslosem Exponenten. Die aus dem Tiltwinkel nach Gleichung (4) berechnete erwartete Abnahme der smektischen Schichtdicke stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Derartige Fälle können als reiner Neigungsübergang beschrieben werden. Flüssigkristalle mit solch einem A-C-Phasenübergang werden in dieser Arbeit als konventionelle smektische Flüssigkristalle bezeichnet. Dieser rein strukturelle Phasenübergang sollte auf Grund der Tatsache, dass am A-C-Phasenübergang beide Phasen bei $\theta = 0$ ununterscheidbar sind, 2. Ordnung sein. Der A-C-Phasenübergang ist in der Tat meistens 2. Ordnung [22]. Es gibt jedoch auch einige Beispiele eines A-C-Phasenübergangs schwach erster Ordnung [23].

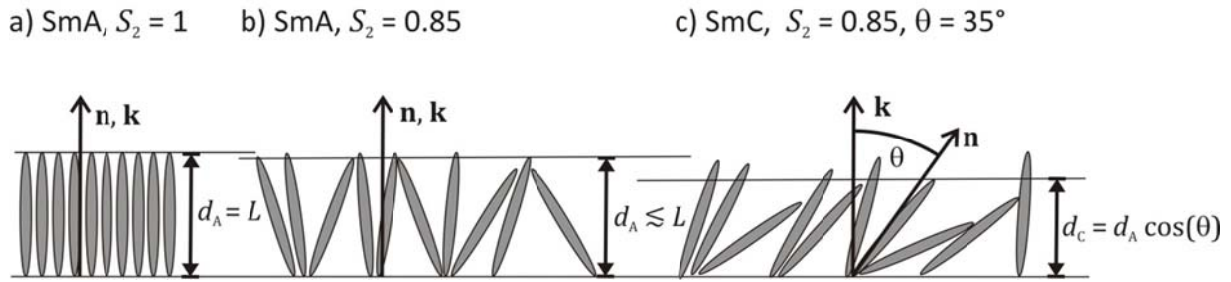


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Schichtschumpfung. Bei einer SmA-Phase mit einem Orientierungsordnungsparameter $S_2 = 1$ entspricht die Schichtdicke d_A der Moleküllänge L (a). Mit abnehmendem S_2 nimmt d_A gemäß Gleichung (3) ab (b). Beim Übergang von der SmA-Phase in die geneigte SmC-Phase nimmt bei gleichbleibender Orientierungsordnung die Schichtdicke mit zunehmendem Tiltwinkel θ gemäß Gleichung (4) ab.

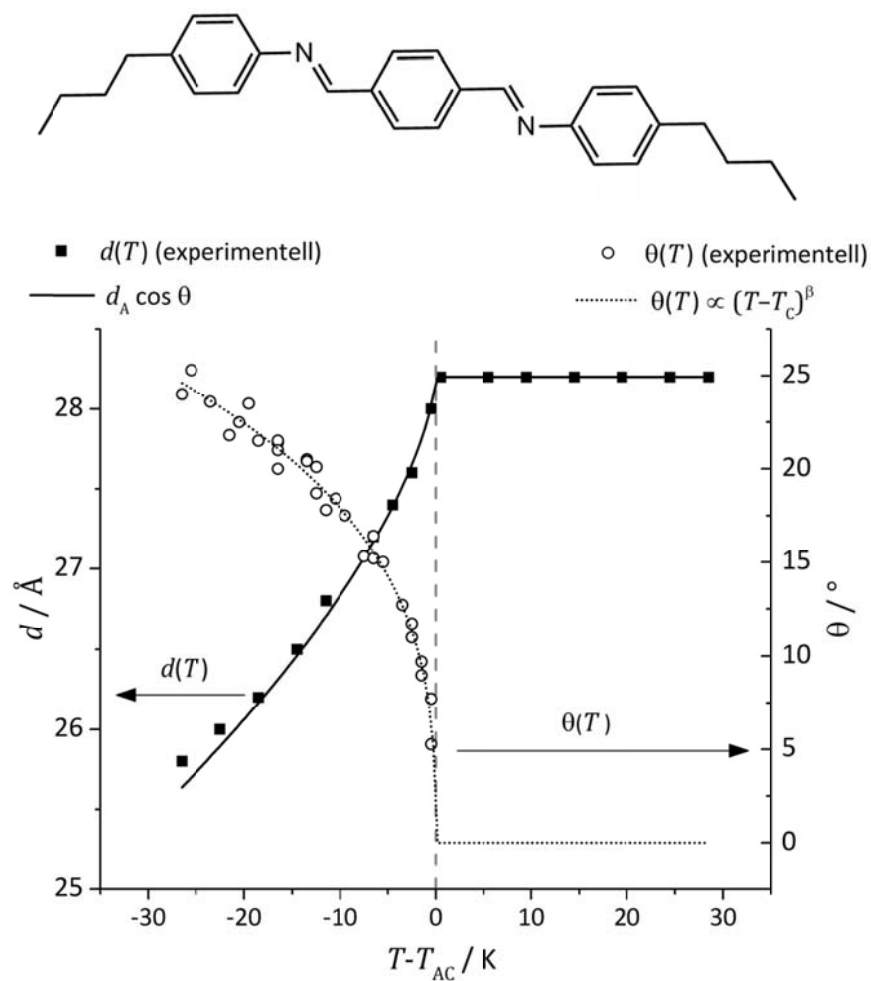


Abbildung 5: *Oben*: Strukturformel TBBA, *unten*: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels $\theta(T)$ (gefittet mit Gleichung (5), gepunktete Linie) und der Schichtdicke $d(T)$ von TBBA und $d(T)$ berechnet nach Gleichung (4) (durchgezogene Linie).

In dem diffuse-cone-Modell von de Vries unterscheidet sich die SmC-Phase von der SmA-Phase lediglich durch die langreichweitige Korrelation der molekularen Tiltrichtungen. Im Fall, dass sich nur die langreichweitige Korrelation der Tiltrichtungen ändert, die molekularen Tiltwinkel dabei aber gleich bleiben, würde das bedeuten, dass auch die smektische Schichtdicke beider Phasen gleich ist. Weiterhin würde der A-C-Phasenübergang nicht bei gleichbleibender Orientierungsfernordnung, sondern als Ordnungs-Unordnungsübergang erfolgen.

Die Existenz eines solchen A-C-Phasenübergangs ohne Änderung der smektischen Schichtdicke wurde zunächst noch stark angezweifelt. Mittlerweile sind einige wenige Flüssigkristalle bekannt, welche so gut wie keine Schichtschumpfung beim Übergang in die geneigte SmC-Phase zeigen. Da das *diffuse-cone*-Modell am häufigsten als Modellvorstellung für dieses Verhalten herangezogen wird, werden diese Flüssigkristalle auch de Vries-Materialien genannt. Abbildung 6 zeigt solch ein ungewöhnliches Verhalten beispielhaft für den ferroelektrischen Flüssigkristall FA-006 (sec-butyl 6-((4-(octyloxy)benzoyl)oxy)-2-naphthoat) [24]. Aufgrund der Tiltwinkeldata wäre bei diesem Flüssigkristall eine Schichtschumpfung von ca. 2 Å zu erwarten. Die röntgenographisch ermittelte Schichtschumpfung liegt jedoch nur bei ca. 0.3 Å.

Um den de Vries-Charakter eines Materials zu quantifizieren, wurde von Clark *et al.* eine Kennzahl R definiert [25]:

$$R = \frac{\arccos(d(T_{AC})/d(T))}{\theta_{\text{opt}}} \quad (6)$$

Hierbei wird der mittels optischer Methoden bestimmte Direktorneigungswinkel θ_{opt} mit dem aus der Schichtschumpfung erwarteten Tiltwinkel verglichen. Ein Flüssigkristall, der einen hundertprozentigen de Vries Charakter aufweist, zeigt keine Schichtschumpfung und Gleichung (6) ergibt $R = 0$. Dagegen ist für ein Material gänzlich mit reinem Neigungsübergang Gleichung (4) gültig (siehe Beispiel in Abbildung 5) und Gleichung (6) ergibt $R = 1$.

Das Verständnis dieser Materialien ist seit den neunziger Jahren von hohem technischem und akademischem Interesse, da mittels dieser Materialien die Ausbildung von sogenannten Zickzackdefekten in oberflächenstabilisierten SmC*-Phasen vermieden werden könnte.

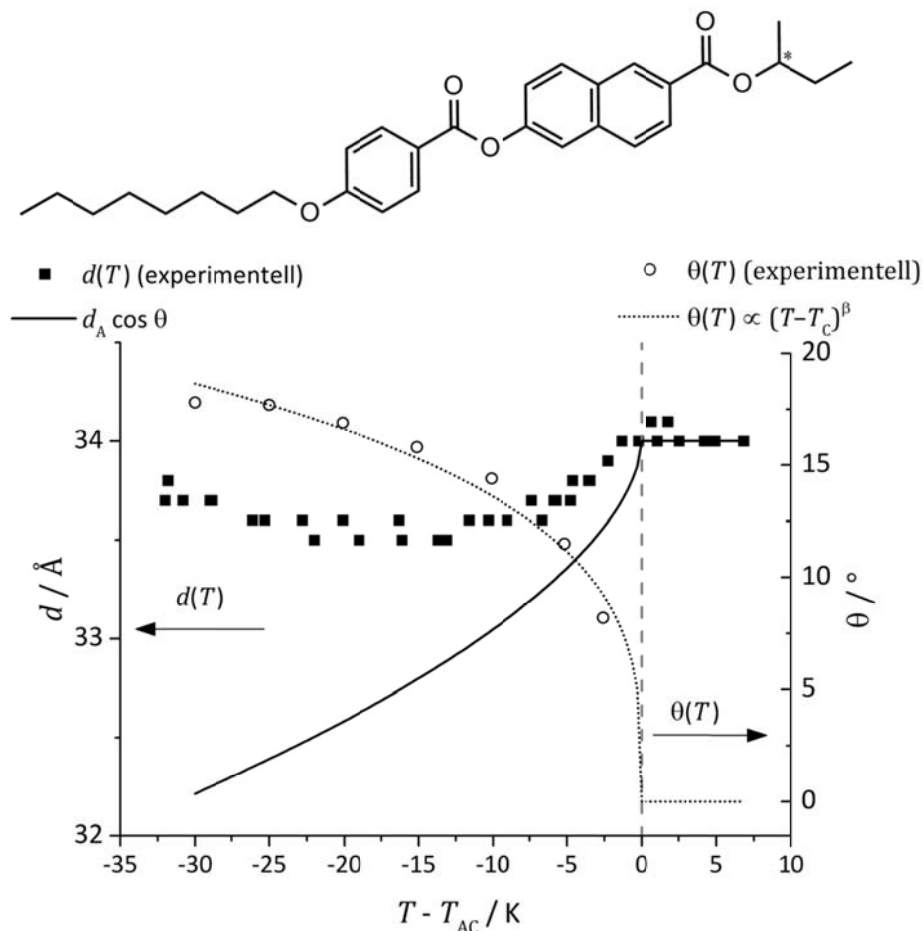


Abbildung 6: *Oben*: Strukturformel FA-006, *unten*: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels $\theta(T)$ (gefittet mit Gleichung (5), gepunktete Linie) und der Schichtdicke $d(T)$ von FA-006 und $d(T)$ berechnet nach Gleichung (4) (durchgezogene Linie).

1.2 Die ferroelektrische smektische C*-Phase

Ferroelektrizität kann prinzipiell in allen Phasen auftreten, deren Symmetrie eine polare Achse zulassen (sogenannte polare Punktgruppen). In Abbildung 7 sind die Symmetrieelemente einer SmC-Phase schematisch dargestellt. Der Direktor \mathbf{n} und die Schichtnormale \mathbf{k} spannen im Falle achiraler Moleküle eine Spiegelebene σ auf. Dabei sind beide mögliche Richtungen von \mathbf{n} und \mathbf{k} äquivalent, also $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ und $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$. Die SmC-Phase hat somit die Punktgruppe C_{2h} und weist damit keine polare Achse auf. Die chirale, smektische C-Phase (SmC*-Phase), welche entweder aus chiralen Mesogenen besteht oder einen chiralen Dozierstoff enthält, besitzt dagegen eine andere Symmetrie. Hier wird die C_{2h} -Achse zur polaren C_2 -Achse, da durch die Chiralität die horizontale Spiegelebene wegfällt.

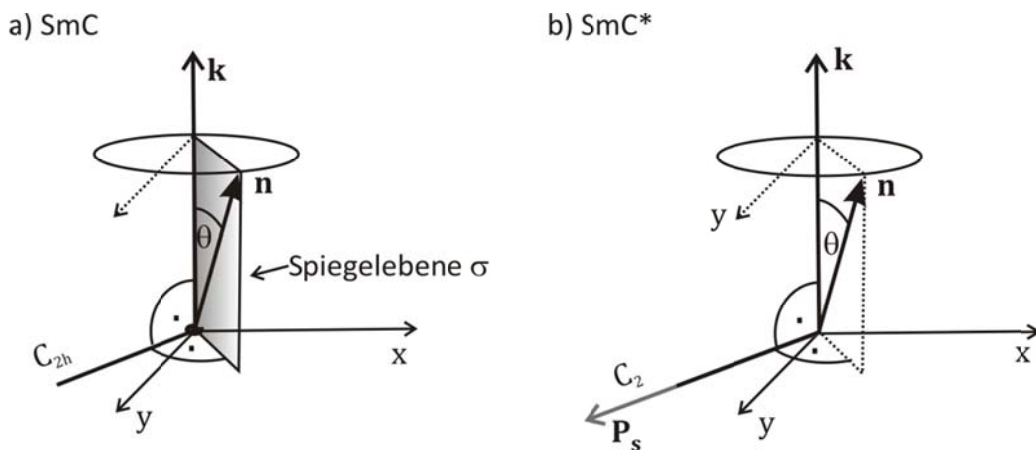


Abbildung 7: Symmetrie in der SmC-Phase mit der Punktgruppe C_{2h} (a) und der SmC* Phase mit der Punktgruppe C_2 (b): Der Direktor **n** und die Schichtnormale **k** schließen den Tiltwinkel θ ein. Die spontane elektrische Polarisation tritt in der SmC*-Phase entlang der polaren Achse senkrecht zu **n** und **k** auf (siehe Gleichung(7)) (Nach [26])

Auf molekularer Ebene betrachtet, ist es durch diese Symmetrie möglich, dass sich die transversalen Dipolmomente der Moleküle in der SmC*-Phase makroskopisch zu der Spontanpolarisation addieren. Bei einem kalamitischen Molekül ist dieses transversale Dipolmoment die Komponente des Gesamtdipolmoments senkrecht zur Molekülachse (die Komponente parallel zur Molekülachse wird als das longitudinale Dipolmoment bezeichnet). Innerhalb einer chiralen smektischen C*-Schicht addieren sich Anteile aller transversalen Dipolmomente entlang einer polaren C_2 -Achse zu der spontanen elektrischen Polarisation \mathbf{P}_s . Aus der Symmetrieüberlegung in Abbildung 7 folgte R. B. Meyer, dass die spontane Polarisation nicht in der chiralen SmA*-Phase, sondern nur in geneigten chiralen smektischen Phasen, wie beispielsweise der SmC*-Phase, auftreten kann und somit an den Tiltwinkel θ gekoppelt ist [27]:

$$|\mathbf{P}_s| = P_0 |\mathbf{k} \times \mathbf{n}| = P_0 \sin \theta, \quad (7)$$

wobei die Konstante P_0 sowohl positiv als auch negativ sein kann (siehe Kapitel 3.3).

Ein zweiter Chiralitätseffekt in der SmC*-Phase ist die Bildung einer helikalen Überstruktur. Abbildung 8a zeigt eine schematische Darstellung solch einer Helixstruktur der SmC*-Phase, wobei der pitch p (Ganghöhe der Helix) die Strecke entlang **k** ist, in der eine Drehung des Direktors um 2π stattfindet ($p \gg d$). Durch diese Helix addiert sich die spontane Polarisation der einzelnen Schichten makroskopisch zum Nullvektor, da sich die Direktorrichtung und damit auch die Richtung der spontanen Polarisation von Schicht zu Schicht ändert. Damit die SmC*-Phase ferroelektrische Eigenschaften aufweist, muss die helikale Direktorkonfiguration daher zunächst unterdrückt werden.

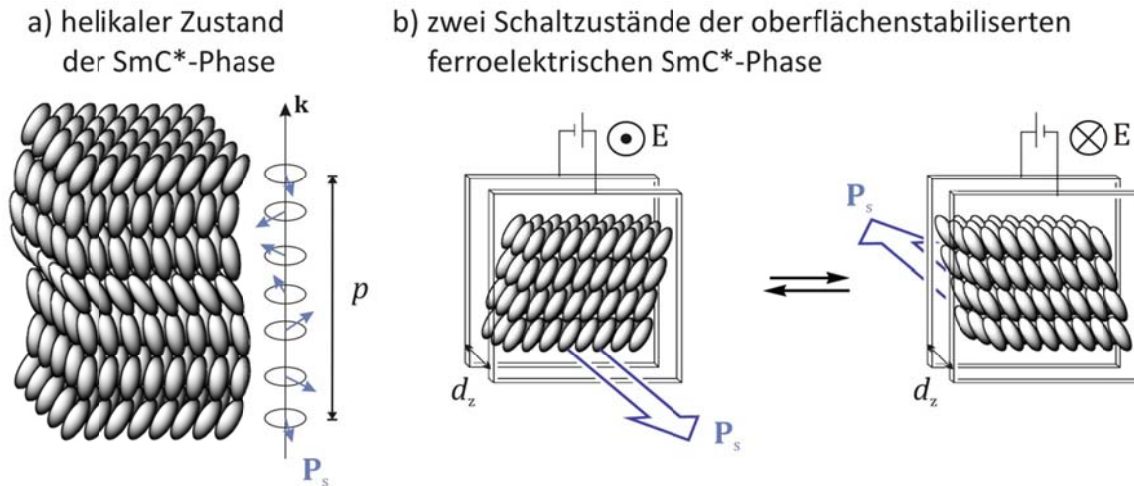
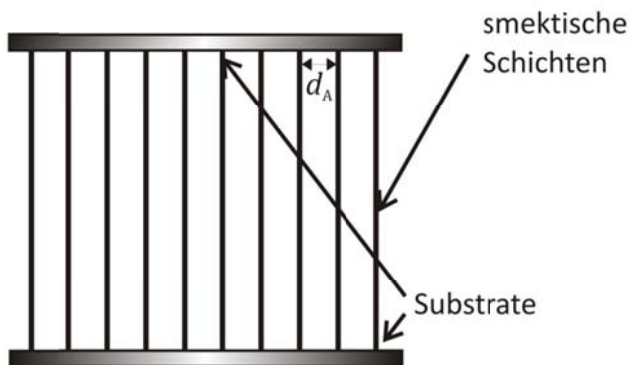


Abbildung 8 a) Schematische Darstellung einer helikalen Überstruktur in der SmC*-Phase. Dabei ist p die Ganghöhe der Helix, deren Achse in Richtung der Schichtnormalen \mathbf{k} liegt. Die spontane elektrische Polarisation \mathbf{P}_s der einzelnen Schichten addiert sich makroskopisch zum Nullvektor. b) Schematische Darstellung der beiden ferroelektrischen Schaltzustände der SmC*-Phase einer SSFLC-Zelle mit einer Dicke d_z . Hier weist \mathbf{P}_s parallel zum elektrischen Feld \mathbf{E} nach vorne bzw. nach hinten. (Nach [28]).

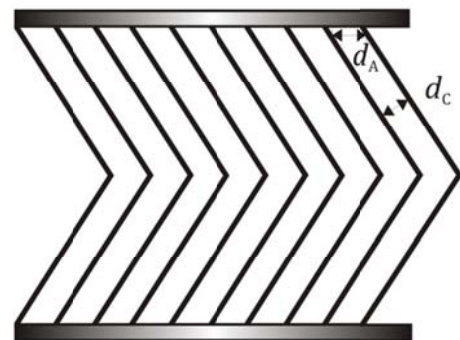
Dies kann durch elektrische Felder, magnetische Felder oder Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden. In einer SSFLC-Zelle (engl.: *Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal*) orientiert sich der Flüssigkristall derart, dass die Schichten senkrecht zu geeigneten Grenzflächen stehen (Abbildung 8b). Im Idealfall führt dies zu einer *bookshelf*-Anordnung (siehe Abbildung 9a, smektische Schichten stehen senkrecht zum Substrat), worunter man die sinnbildliche Anordnung der smektischen Schichten wie Bücher im Regal versteht [2]. Die Helixkonfiguration der SmC*-Phase mit dem Pitch p kann in einer solchen SSFLC-Zelle durch einen kleinen Abstand d_z der Zellsubstrate ($d_z < p$) unterdrückt werden. Durch die Grenzflächenwechselwirkungen sind die zwei azimuthalen Tiltrichtungen parallel zur Substratoberfläche begünstigt, weshalb der Direktor \mathbf{n} parallel zu der Oberfläche steht. Somit kommt es zu einer Domänenstruktur mit zwei unterschiedlichen Richtungen der spontanen Polarisation $+\mathbf{P}_s$ und $-\mathbf{P}_s$ (siehe Kapitel 3.3.1.).

Wie bereits erwähnt gibt es trotz einiger Vorteile gegenüber nematischen Phasen bis heute kaum eine kommerzielle Anwendungen von ferroelektrischen Flüssigkristallen in der Display-technologie. Dies liegt vor allem an der Ausbildung von bestimmten Defekten. Schrumpfen die Schichten beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase, so knicken die mit der Oberfläche verankerten Schichten (Verankerungsperiode d_A) ein und es entsteht eine sogenannte *chevron*-Konfiguration (*chevron* franz. Zickzackmuster, siehe Abbildung 9b-c) [29].

a) *bookshelf*-Konfiguration
SmA oder SmA*-Phase



b) *chevron*-Konfiguration
SmC oder SmC*-Phase



c) *chevron*-Konfiguration mit verschiedenen Zickzackdefekten

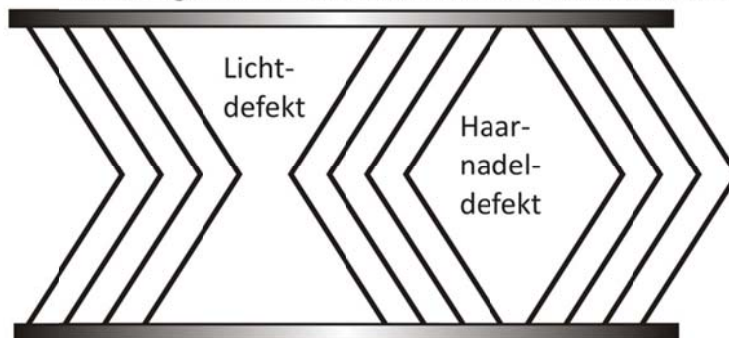


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Defektbildung in einer SSFLC-Zelle durch die smektische Schichtschumpfung – dabei ist d_A die Schichtdicke in der SmA-Phase, d_C die Schichtdicke in der SmC-Phase. In der SmA-Phase bildet sich zwischen zwei Glassubstraten eine *bookshelf*-Konfiguration (a). Durch die Abnahme der Schichtdicke beim Übergang in die SmC-Phase knicken die Schichten ein und die *bookshelf*-Konfiguration geht in eine *chevron*-Konfiguration über (b). Bei Faltung der Schichten in unterschiedliche Richtungen können zwei verschiedene Arten von Zickzackdefekten entstehen – zum einen Lichtdefekte, zum anderen Haarnadeldefekte (c).

Findet eine Faltung der Schichten in verschiedene Richtungen statt, dann bilden sich zwischen den Bereichen unterschiedlicher Faltrichtungen zwei verschiedene Arten von sogenannten Zickzackdefekten – zum einen helle Lichtdefekte, zum anderen dunkle Defekte (siehe Abbildung 9c), deren Textur an die Form einer Haarnadel erinnern (siehe Abbildung 10) [30]. Da de Vries-Materialien kaum eine Schichtschumpfung in Abhängigkeit der Temperatur zeigen, treten in diesen SmC*-Phasen keine Zickzackdefekte auf.

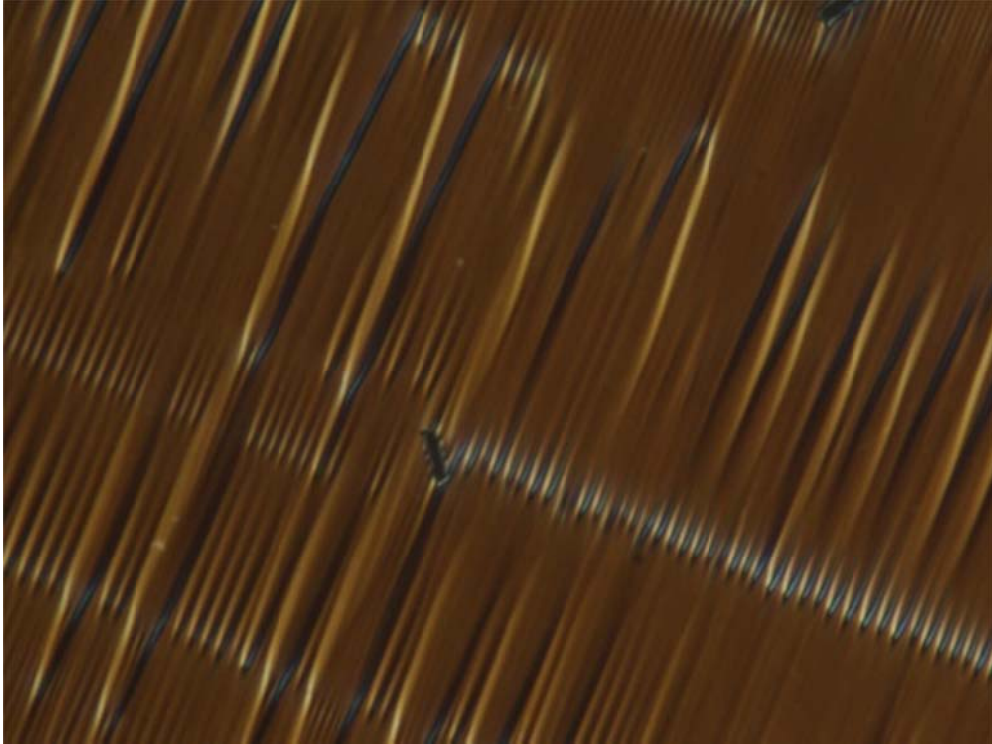


Abbildung 10: Exemplarisches Foto von Zickzackdefekten in einer oberflächenstabilisierten SmC*-Phase beobachtet unter dem Polarisationsmikroskop (Aus [31]).

2 Zielsetzung

In der Mehrzahl aller ferroelektrischen Flüssigkristalle erfolgt der Übergang der paraelektrischen SmA* in die ferroelektrische SmC*-Phase in Form einer strukturellen Phasenumwandlung, in deren Verlauf die smektische Schichtdicke deutlich abnimmt. Diese Schrumpfung der smektischen Schichtdicke und die damit einhergehende Ausbildung von Defekten ist eines der größten Hindernisse für die technische Anwendung ferroelektrischer Flüssigkristalle in der Displaytechnologie. Sogenannte de Vries-Materialien bilden eine Ausnahme, da in diesen Materialien der ferroelektrische Phasenübergang als Ordnungs-Unordnungsübergang bei konstanter smektischer Schichtdicke erfolgt. Trotz großen Interesses an diesen Materialien ist nach wie vor nicht nur die Ursache für ein solches Verhalten unklar, sondern auch die Anzahl an bekannten de Vries-Materialien sehr gering.

In diesem Zusammenhang sollen Untersuchungen zum Mechanismus des A-C-Phasenübergangs an zwei repräsentativen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ durchgeführt werden. Hierfür soll zunächst simultan der Tiltwinkel, die smektische Schichtdicke und der Orientierungsordnungsparameter mittels Röntgendiffraktometrie an orientierten Monodomänen bestimmt werden. Anhand dieser Messungen soll der Einfluss der Orientierungsfluktuationen am A-C-Phasenübergang auf das de Vries-Verhalten geklärt werden.

Des Weiteren sollen Untersuchungen zur rationalen Synthesestrategie für Flüssigkristalle vom de Vries-Typ durchgeführt werden. Hierzu sollen verschiedene binäre Mischungen von konventionellen Flüssigkristallen ohne nanosegregierende Einheiten untersucht werden, bei welchen eine der Komponenten ausschließlich eine SmA-Phase, die andere ausschließlich eine SmC-Phase aufweist. Hierbei soll geklärt werden, ob allein durch die Frustration zwischen SmA- und SmC-fördernden Komponenten de Vries-Verhalten erzeugt werden kann. Für diese binären Systeme sollen die Phasendiagramme mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt werden.

Zudem sollen verschiedene nanosegregierte Flüssigkristalle vom de Vries-Typ mit unterschiedlichen aromatischen Kerngruppen im Hinblick auf den Einfluss dieser Kerngruppen auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Dabei soll geklärt werden, ob die de Vries-Eigenschaft mit stärker SmC-fördernden aromatischen Kerngruppen (Flüssigkristalle mit diesen Kerngruppen bilden häufig SmC-Phasen) verbessert werden kann. Um die verschiedenen Mischungen und die nanosegregierten Reinsubstanzen vergleichen zu können, soll der jeweilige de Vries-Charakter (Kennzahl R) bestimmt werden.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation, welche im Rahmen meiner Diplomarbeit in einem speziellen nanosegregierten de Vries-artigen Flüssigkristall mit einer chiralen Epoxidgruppe entdeckt wurde. In diesem Flüssigkristall scheint die spontane elektrische Polarisation nicht an den Tiltwinkel gekoppelt zu sein. Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu untersuchen,

soll die Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisierung in einem binären System von diesem speziellen de Vries Material und einem strukturell ähnlichen achiralen Material ermittelt werden.

3 Methodisch-experimenteller Teil

3.1 Polarisationsmikroskopie

Seit den Pionierarbeiten Otto Lehmanns in Karlsruhe [32] ist die Polarisationsmikroskopie die älteste und eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Flüssigkristallen. Sie ermöglicht z. B. die Phasensequenz und die Umwandlungstemperaturen einer neuen flüssigkristallinen Verbindung zu bestimmen. Abbildung 11 zeigt das für diese Arbeit verwendete Polarisationsmikroskop Olympus BH2, auf dessen drehbaren Objektstisch ein Linkam LTS 350 Heiztisch montiert ist. Als Lichtquelle dient hier eine Halogenlampe, deren weißes Licht durch den Polarisator linear polarisiert wird, den Kondensator passiert und auf die Probe trifft. Das transmittierte Licht gelangt durch das Objektiv und den Analysator zum Okular. Da die Durchlassachse des Analysators senkrecht zu der des Polarisator steht, wird bei optisch isotropen Proben das komplette Durchlicht vom Analysator absorbiert.

Da bis auf wenige Ausnahmen flüssigkristalline Phasen optische Doppelbrechung zeigen, ändern Sie den Polarisationszustand des Lichtes, weshalb ein Teil des Lichtes den Analysator passieren kann. So wird das durch den Polarisator linear polarisierte Licht von einer optisch anisotropen Flüssigkristallprobe im allgemeinen Fall elliptisch polarisiert. Dabei erscheinen beim Betrachten der flüssigkristallinen Phase unter dem Polarisationsmikroskop je nach Ausrichtung der lokalen optischen Achse charakteristische Muster, sogenannte Texturen. Anhand dieser Texturen, welche sowohl von den optischen und elastischen Eigenschaften, als auch durch die charakteristischen Defekte beeinflusst werden, lassen sich bestimmte flüssigkristalline Phasen eindeutig identifizieren und die Phasenübergangstemperaturen ermitteln. Dafür wurde zunächst die Temperatur des Heiztisches mit den Eichsubstanzen Azobenzol, Acetanilid und Benzanilid kalibriert, etwas Probensubstanz auf einen Objektträger aufgeschmolzen und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Die charakteristischen Texturen wurden dann unter dem Polarisationsmikroskop beim Abkühlen und Aufheizen beobachtet und sogenannte Texturbilder mit einer Nikon Digitalkamera aufgenommen. Weitere Informationen zu Polarisationsmikroskopie und Texturen findet man z. B. in [33].

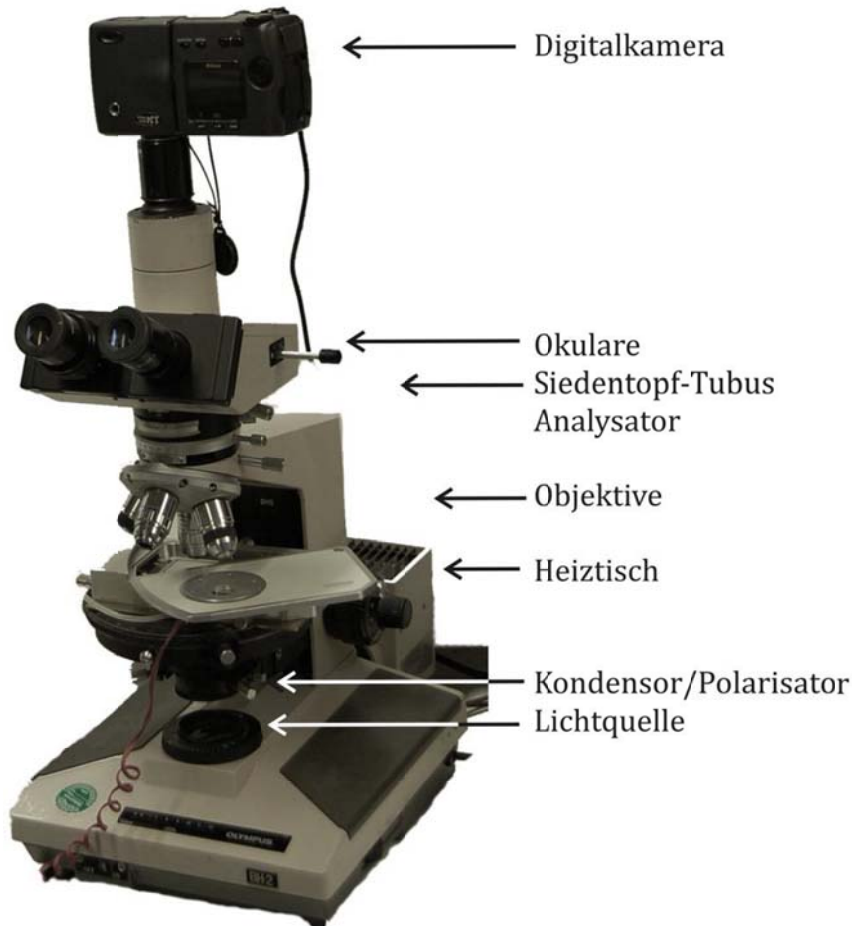


Abbildung 11: Das Polarisationsmikroskop Olympus BH2 mit montiertem Heiztisch Linkam LTS 350, Fotookular und Digitalkamera.

3.2 Registrierende Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC – übersetzt Wärmeflusskalorimetrie) wurden von Dr. Martin Kaller aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Laschat mit dem Kalorimeter DSC822e der Firma Mettler Toledo durchgeführt, welche basierend auf dem Boersma-Prinzip [z. B. 34] misst. Hierfür wurde eine kleine Menge (ca. 2 mg) der zu untersuchenden Substanz in einen Aluminiumtiegel eingewogen und mit einem Aluminiumdeckel dicht verschlossen. Die Probe sowie ein leerer Aluminiumtiegel als Referenz werden durch ein Heizelement mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt. Dabei befindet sich an der Probe und der Referenz jeweils ein Temperaturfühler, der die Temperaturdifferenz zwischen beiden als Funktion der Zeit zu registrieren. Durch die Kalibration mit einer Vergleichssubstanz erhält man ein sogenanntes Thermogramm, worunter man die Auftragung des aus der Temperaturdifferenz berechneten Wärmestroms über die Zeit versteht.

Bei endothermen Phasenübergängen - wie beispielsweise der Übergang von kristallin zu flüssigkristallin- ist die Temperatur im Probenraum niedriger als im Referenzraum. Exother-

me Phasenumwandlungen dagegen - wie beispielweise das Kristallisieren - zeigen eine Temperaturerhöhung im Probenraum gegenüber dem Referenzprobenraum. Durch Integration der Peaks in den Thermogrammen kann die Übergangsenthalpie ermittelt werden. Phasenübergänge zweiter Ordnung sind im Thermogramm schwerer zu erkennen, da sie durch eine sprunghafte Änderung der Wärmekapazität nur eine Stufe im Thermogramm zeigen. Weiter Informationen über das Verfahren der registrierenden Differentialkalorimetrie finden man z. B. in [35].

3.3 Messungen des Tiltwinkels θ und der spontanen elektrischen Polarisation P_s

In diesem Kapitel werden sowohl polarisations-optische als auch elektro-optische Messungen des Tiltwinkels sowie die Messung der spontanen elektrischen Polarisation ferroelektrischer SmC*-Phasen beschrieben.

Für diese Messungen wurden die flüssigkristallinen Substanzen in dünne Flüssigkristallmesszellen (AWAT PPW, Polen) gefüllt. Der Aufbau dieser Messzellen ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Die hier verwendeten Zellen bestehen aus zwei parallelen Glasplatten, welche durch einen Spacer auf einen bestimmten Abstand gehalten werden. Auf die Glasplatten sind Elektrodenflächen aufgebracht, die aus transparentem, mit Indium dotiertem Zinnoxid (ITO: engl. *Indium Tin Oxide*) bestehen. Diese Flächen überlappen aufgrund ihrer speziellen Geometrie exakt mit einer Fläche von 25 mm² („aktive Elektrodenfläche“). Die Elektrodenflächen sind mit Nylon 6.6 oder Polyimid beschichtet. Dabei wurde bei der Nylon 6.6-Beschichtung nur eine der beiden Oberflächen unidirektional, bei Polyimid jeweils beide Oberflächen antiparallel gerieben. Dies induziert in beiden Fällen eine Orientierung der Moleküle in der smektischen Phase parallel zur Glasoberfläche und damit senkrecht zum angelegten Feld (*bookshelf*-Geometrie). Die Probensubstanz (ca. 2 mg) wird am Rand der Zelle aufgeschmolzen und läuft durch Kapillarkräfte in die Zelle hinein. Um ein elektrisches Feld senkrecht zur Glasoberfläche anlegen zu können, wurde auf die beiden ITO-Anschlüsse etwas metallisches Indium aufgebracht, auf welches anschließend ein Stück Kupferdraht gelötet wurde.

In Abbildung 13 sind die möglichen Schaltzustände eines Flüssigkristalls in einer SSFLC-Zelle mit Blick auf die Elektrodenoberflächen schematisch dargestellt. Die spontane Polarisation \mathbf{P}_s zeigt hierbei in dieselbe Richtung wie das elektrische Feld \mathbf{E} . Gemäß $\mathbf{P}_s = P_0[\mathbf{k} \times \mathbf{n}]$ (siehe Gleichung (7)) bilden \mathbf{P}_s , \mathbf{k} und \mathbf{n} entweder ein rechtshändiges System, was definitionsgemäß einem positiven Vorzeichen von P_0 entspricht (Abbildung 13a) oder ein linkshändiges System mit entsprechend negativem Vorzeichen (Abbildung 13b).

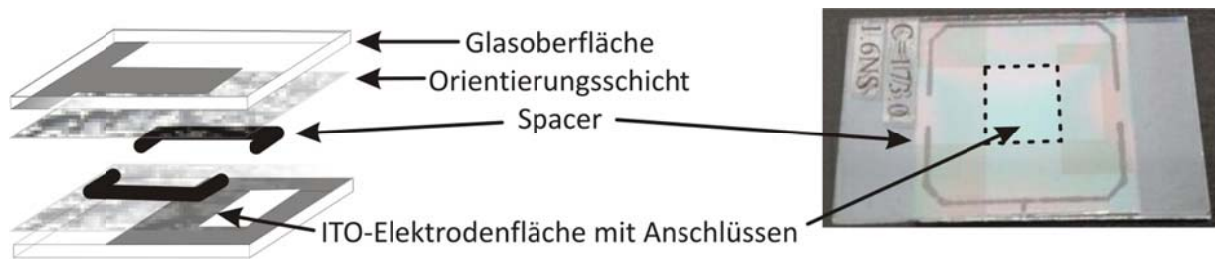


Abbildung 12: Schematischer Aufbau (links) und Foto (rechts) der verwendeten Flüssigkristallmesszelle. Die Zelle besteht aus einer unteren und oberen Glasplatte, auf die jeweils eine ITO-Elektrodenfläche mit Anschlussstreifen und einer geriebenen Orientierungsschicht aufgebracht ist. Die ITO-Flächen sind jeweils so geformt, dass sie exakt 25 mm^2 überlappen (siehe gestrichelte Umrandung). Der *Spacer* dient zum Einstellen des Abstandes der beiden Glasplatten.

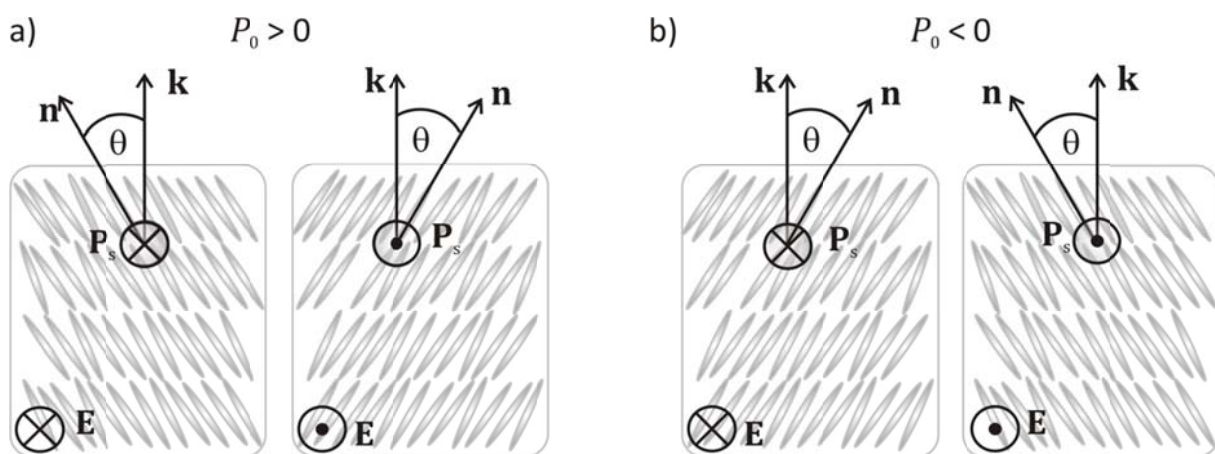


Abbildung 13: Schematische Darstellung des ferroelektrischen Schaltens einer SmC^* -Phase in einer SSFLC-Zelle mit Blick auf die Elektrodenoberfläche. In der oberflächenstabilisierten SmC^* -Phase mit dem Tiltwinkel θ , zeigt die spontane elektrische Polarisation \mathbf{P}_s senkrecht zur Glasebene und in dieselbe Richtung wie das angelegte Feld \mathbf{E} . a) Im Falle einer positiven Spontanpolarisation bilden die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s , die Schichtnormale \mathbf{k} und der Direktor \mathbf{n} ein rechtshändiges System, b) bei einer negativen Polarisation bilden \mathbf{P}_s , \mathbf{k} und \mathbf{n} entsprechend ein linkshändiges System.

3.3.1 Polarisationsoptische Messung des Tiltwinkels

Bei der polarisationsoptischen Messung des Tiltwinkels wird die Richtung der Polarisierbarkeitshauptachse (optische Achse) detektiert. Dies erfolgt durch Drehen der planar orientierten smektischen Flüssigkristallprobe unterm Polarisationsmikroskop, bis das komplette Durchlicht vom Analysator absorbiert wird. Dies ist der Fall, wenn die optische Achse parallel oder senkrecht zum elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichtes steht, und sich damit die Polarisationsrichtung des Lichtes nicht durch die Probe ändert.

Abbildung 14 zeigt exemplarische Fotos des Flüssigkristalls **SiPhPzC7Cl** (siehe Kapitel 4) in einer Messzelle, die während der Messung des Tiltwinkels mit Hilfe des Polarisationsmikroskops gemacht wurden.

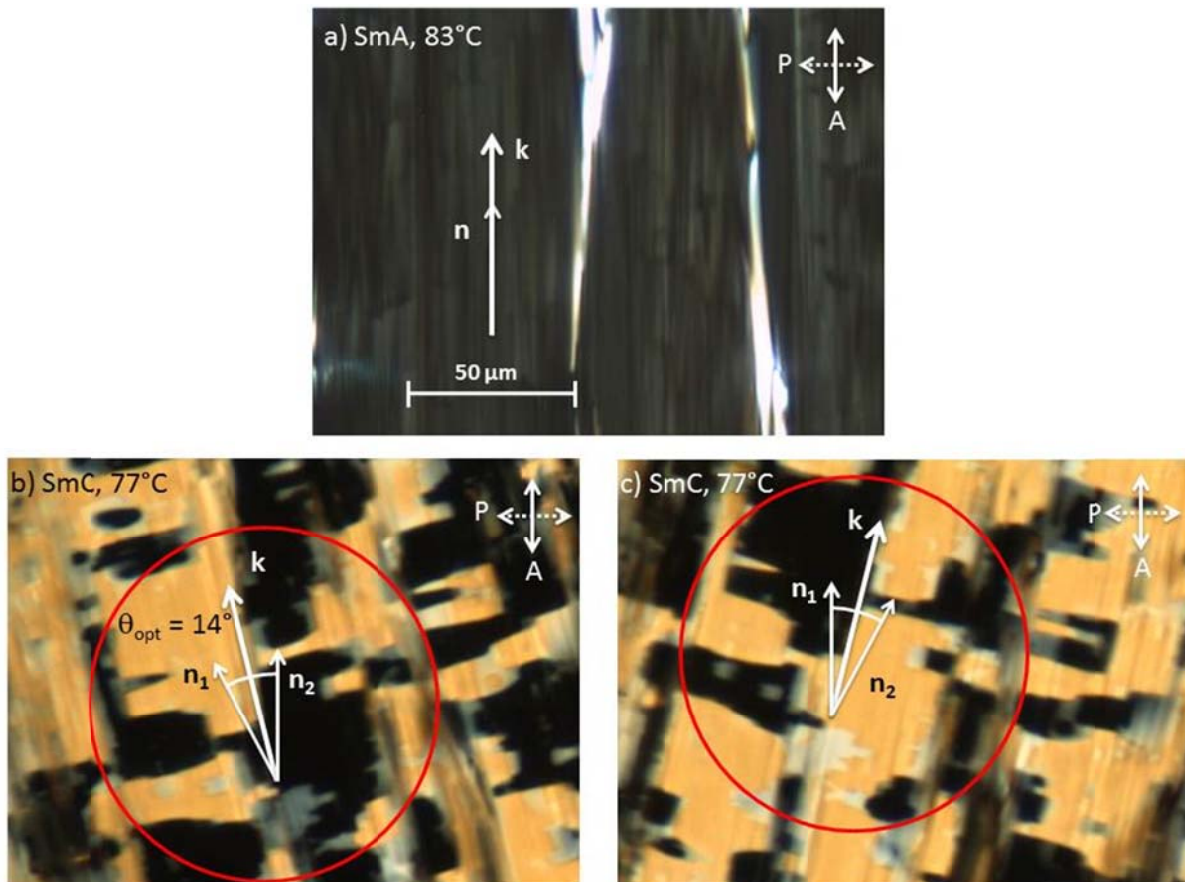


Abbildung 14: Exemplarische Fotos der smektischen Phasen von **SiPhPzC7Cl** in einer oberflächenstabilisierten Zelle unter dem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisator **P** und Analysator **A**: a) Die Textur der SmA Phase erscheint schwarz, wenn der Direktor **n** und die Schichtnormale **k** parallel zur Polarisationsrichtung des Analysators **A** oder **P** stehen. b) Beim Übergang in die SmC-Phase entsteht eine Domänenstruktur mit zwei möglichen Tiltrichtungen des Direktors **n₁** und **n₂**. Dreht man den Objektstisch um den optischen Tiltwinkel θ_{opt} gegen den Uhrzeigersinn, dann steht **n₂** parallel zu **A** oder **P**, c) dreht man ihn im Uhrzeigersinn um θ_{opt} steht **n₁** parallel zu **A** oder **P**.

Sie zeigen jeweils Ausschnitte der oberflächenstabilisierten Zelle, in welcher die smektischen Phasen planar orientiert sind und daher der Direktor **n** parallel zur Oberfläche orientiert ist. Dreht man den Objektstisch in der SmA Phase so, dass der Direktor **n** und damit auch **k** parallel zur Polarisationsrichtung steht, erscheint die Textur schwarz (Abbildung 14a). Beim Übergang in die smektische C-Phase entsteht eine Domänenstruktur mit den zwei möglichen Tiltrichtungen des Direktors **n₁** und **n₂** auf dem Neigungskonus [2]. Je nachdem, ob man den Objektstisch gegen den Uhrzeigersinn oder im Uhrzeigersinn um den Tiltwinkel θ_{opt} ¹ dreht,

¹ Bei der optischen Methode wird die Direktorrichtung über die optische Achse der Phase bestimmt. Die optische Achse bezieht sich auf die Polarisierbarkeitshauptachse der Moleküle. Diese unterscheidet sich jedoch in den meisten Molekülen von der Hauptträgheitsachse. Daher kann der Tiltwinkel bei unterschiedlichen experimentellen Bestimmungsmethoden unterschiedliche physikalische Bedeutungen gewinnen. Aus diesem Grund wird in der Arbeit streng zwischen dem „optischen“ Tiltwin-

steht der Direktor der zweiten Tilt-domäne \mathbf{n}_2 (Abbildung 14b) oder der der ersten Tilt-domäne \mathbf{n}_1 (Abbildung 14c) parallel zur Polarisationsrichtung.

Für die feldfreien Messungen des optischen Tiltwinkels der achiralen Flüssigkristalle wurde zum Teil das in Kapitel 3.1 beschriebene Polarisationsmikroskop verwendet. Ein großer Teil der Messungen wurden während meines Aufenthalts an der Queens Universität in Kingston (Ontario, Kanada) durchgeführt. Dort wurde für die Messungen ein Nikon Eclipse E600 POL Polarisationsmikroskop verwendet, welches mit einem Linkam LTS 350 Heiztisch und einer TMS 93 Temperiereinheit ausgestattet war. Während den Messungen wurden zur Dokumentation Fotos mit einer Nikon DS-Fi1 Digitalkamera aufgenommen.

3.3.2 Elektro-optische Messung des Tiltwinkels

Im Falle der chiralen SmC*-Phase ergibt sich aufgrund ihrer elektro-optischen Schaltbarkeit eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Tiltwinkels. Die optischen Tiltwinkel θ_{opt} wurden daher bei diesen Materialien temperaturabhängig elektro-optisch nach einer von Langhoff und Gießelmann [36] modifizierten Methode von Etzebarria *et al.* [37] automatisiert gemessen. Bei dieser Methode wird die oberflächenstabilisierte SmC*-Phase zwischen den beiden ferroelektrischen Schaltzuständen $+\theta$ und $-\theta$ in einem rechteckigen Wechselfeld hin- und hergeschaltet (Abbildung 15a). Dabei wird die Transmission $I(t)$ (Gleichung (8)) von zirkular polarisiertem monochromatischem Licht in Abhängigkeit von der Winkelposition ωt eines mit der Kreisfrequenz ω rotierenden Analysators aufgenommen (Abbildung 15b).

Die entsprechende Intensität $I(t)$ der beiden Schaltzustände ($+\theta$) und ($-\theta$) kann durch eine sinusförmige Kurve ausgedrückt werden:

$$I(t) = [1 - (\sin 2(\omega t \pm \theta)) \sin \delta], \quad (8)$$

wobei δ die Phasendifferenz zwischen dem außerordentlichen und dem ordentlichen Strahl ist:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d_z = \text{const.}, \quad (9)$$

und λ die Wellenlänge des Laserlichtes, Δn die Doppelbrechung des Flüssigkristalls und d_z die Dicke der Messzelle. Der optische Tiltwinkel θ_{opt} kann somit aus der Phasendifferenz $2\theta_{\text{opt}}$ der Transmissionskurven der beiden Schaltzustände berechnet werden (Abbildung 15c).

kel θ_{opt} (ermittelt mit optischen Methoden, siehe auch Kapitel 3.3.2) und dem „röntgenographischen“ Tiltwinkel θ_x (ermittelt mittels Röntgenbeugung, siehe Kapitel 3.4.3) unterschieden.

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 16 dargestellt. Das zirkular polarisierte Licht wird mittels eines HeNe-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$, Linos Photonics, Göttingen) eines Glan-Thompson Prismas (siehe Abbildung 16, Linearpolarisator) und einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte erzeugt. Danach trifft es auf die Probenzelle, welche in einem Messingblock temperiert wird. Die Temperaturregelung erfolgt dabei mit Hilfe eines Thermostaten (Julabo FH-25HP), der über eine serielle Schnittstelle gesteuert wird und über einen internen und einen zweiten externen Temperatursensor am Messingblock verfügt. Nachdem das zirkular polarisierte Licht die Probe passiert hat, trifft es auf einen rotierenden Analysator, welcher aus einem zweiten Glan-Thompson Prisma besteht. Dieser wird durch einen Elektromotor (Owis HeDL-5540 A02) mit einer Frequenz von 10 bis 20 Hertz angetrieben. Die Detektion des Messsignals erfolgt mit Hilfe einer Photodiode (Linos Photonics / Spindler&Hoyer, Göttingen), welche an ein Digitaloszilloskop (Tektronix TDS460) angeschlossen ist (siehe Abbildung 16, Input 2). Das ferroelektrische Schalten der Probe erfolgt mit einer bipolaren Rechteckspannung. Diese wird von einem Funktionsgenerator (Kontron Elektronik 8021) erzeugt und anschließend durch einen Spannungsverstärker (Krohn-Hite 7500) zehnfach verstärkt. Die Schaltspannung von 20 bis 40 Volt bei einer Schaltfrequenz von 70 Hertz wird in einem zweiten Kanal (siehe Abbildung 16, Input 1) des Oszilloskops aufgenommen. Die Auswertung der vom Oszilloskop digitalisierten Messwerte erfolgt mit Hilfe einer Software, welche von Marko Grob in LabView 8.2 programmiert wurde [38].

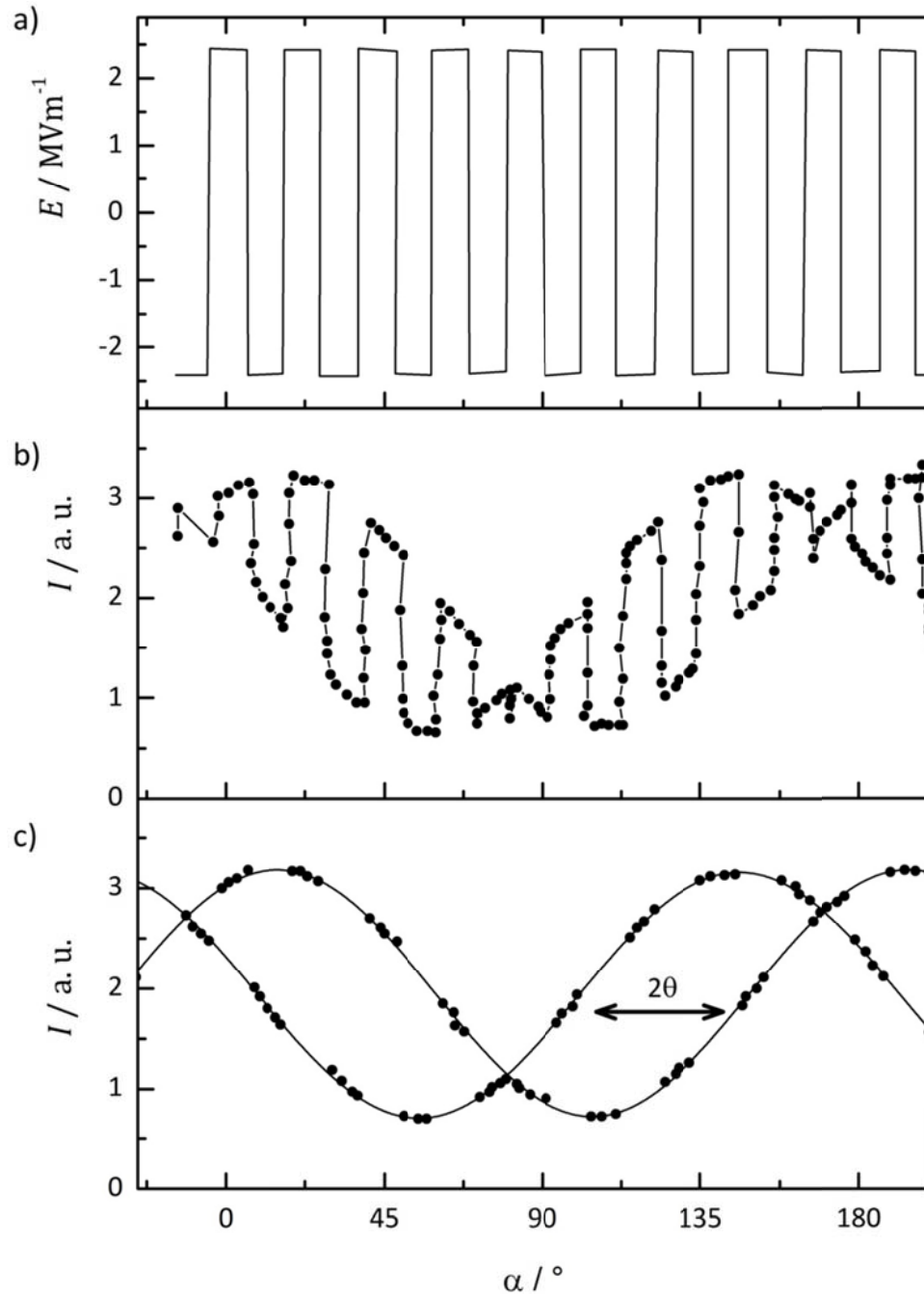


Abbildung 15 a) Das elektrische Rechteckfeld E , das an der Probe anliegt, b) Signal der Photodiode in Abhängigkeit der Orientierung des rotierenden Analysators $\alpha = \omega t$. c) Nachdem das Signal in zwei sinusförmige Kurven zerlegt wurde, kann aus deren Phasenverschiebung der Tiltwinkel θ bestimmt werden. Nach [36].

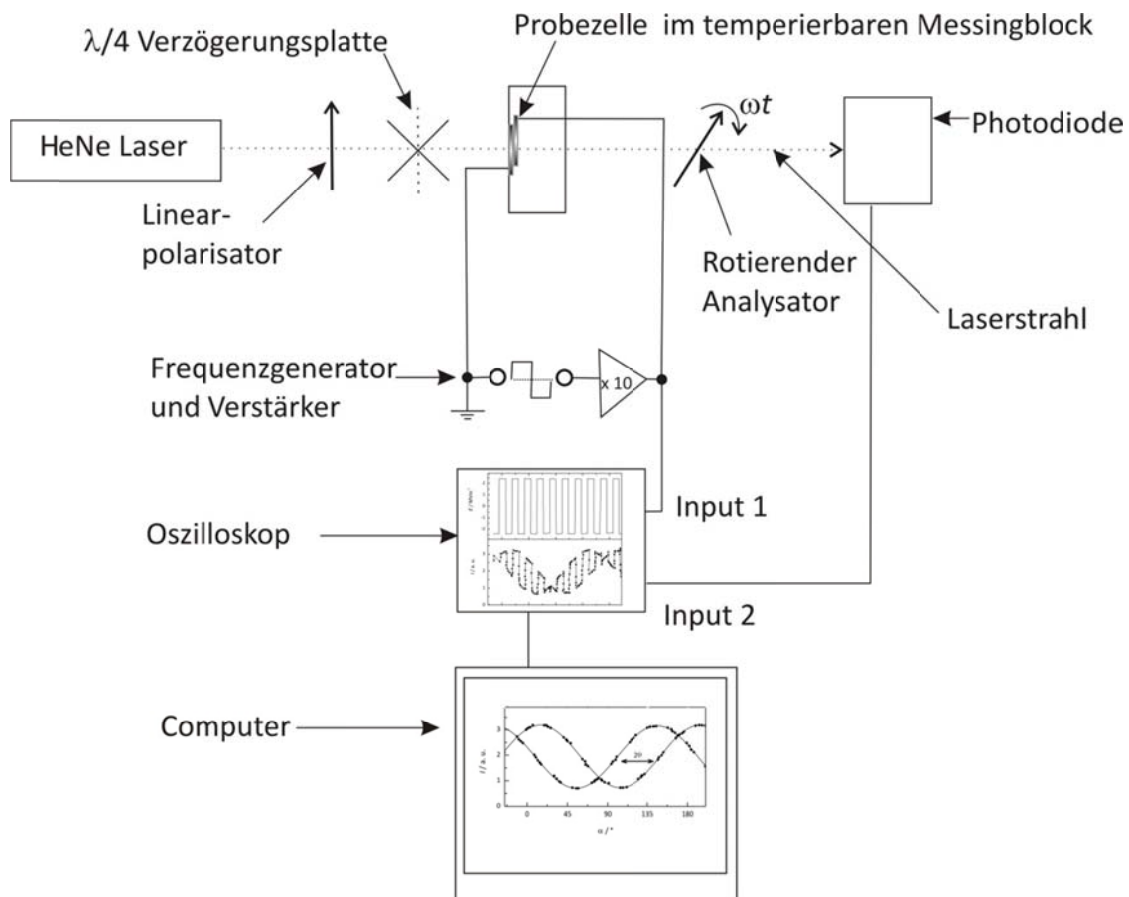


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des optischen Direktor-neigungswinkels in Abhängigkeit von der Temperatur (Genaue Beschreibung siehe Text) [39].

3.3.3 Messung der spontanen elektrischen Polarisation

Die Messung der spontanen elektrischen Polarisation erfolgte nach der Dreieckfeld-Methode von Miyasato *et al.* [40]. Bei dieser Methode wird die Polarisation durch Integration des Polarisationsumkehrstroms beim ferroelektrischen Schalten der Probe mit einer bipolaren Dreiecksspannung berechnet.

Der Messaufbau ist in den Aufbau der optischen Tiltwinkelmessung integriert (Abbildung 17). Die Zelle wird zwischen den zwei Polarisationszuständen \mathbf{P}_{up} und \mathbf{P}_{down} (entsprechend den zwei möglichen Tiltrichtungen des Direktors auf dem Neigungskonus) mit einer Dreiecksspannung von 20 bis 40 Volt mit 70 Hertz geschaltet. Den Polarisationsumkehrstrom I_p erhält man durch Messen des Spannungsabfalls U an einem Messwiderstand R_{Mess} ($1\text{k}\Omega$).

Für die spontane elektrische Polarisation gilt dann:

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{\int I_p dt}{A_{\text{Elektrode}}}, \quad (10)$$

wobei $A_{\text{Elektrode}}$ die Elektrodenoberfläche der SFFLC-Zelle ($A_{\text{Elektrode}} = 25 \text{ mm}^2$) ist.

Über einen Vorverstärker (*Low-noise preamplifier*, Model SR560, Stanford research systems, Gilching) wird das Messsignal des Spannungsabfalls zehnfach verstärkt und zusammen mit der Schaltspannung an das Digitaloszilloskop (Abbildung 17, Input 1 und 2) weitergeleitet. Die Auswertung der vom Oszilloskop digitalisierten Messwerte ist in das Programm zur Bestimmung des Tiltwinkels (siehe Kapitel 3.3.2) integriert [38]. Das Messsignal zeigt bei jedem Schaltvorgang einen Peak, welcher von der spontanen elektrischen Polarisation herührt (Abbildung 18). Durch numerisches Integrieren der zwei Peaks der zwei Schaltzustände P_{up} und P_{down} mit den Flächen A_1 und A_2 erhält man die spontane elektrische Polarisation P_s .

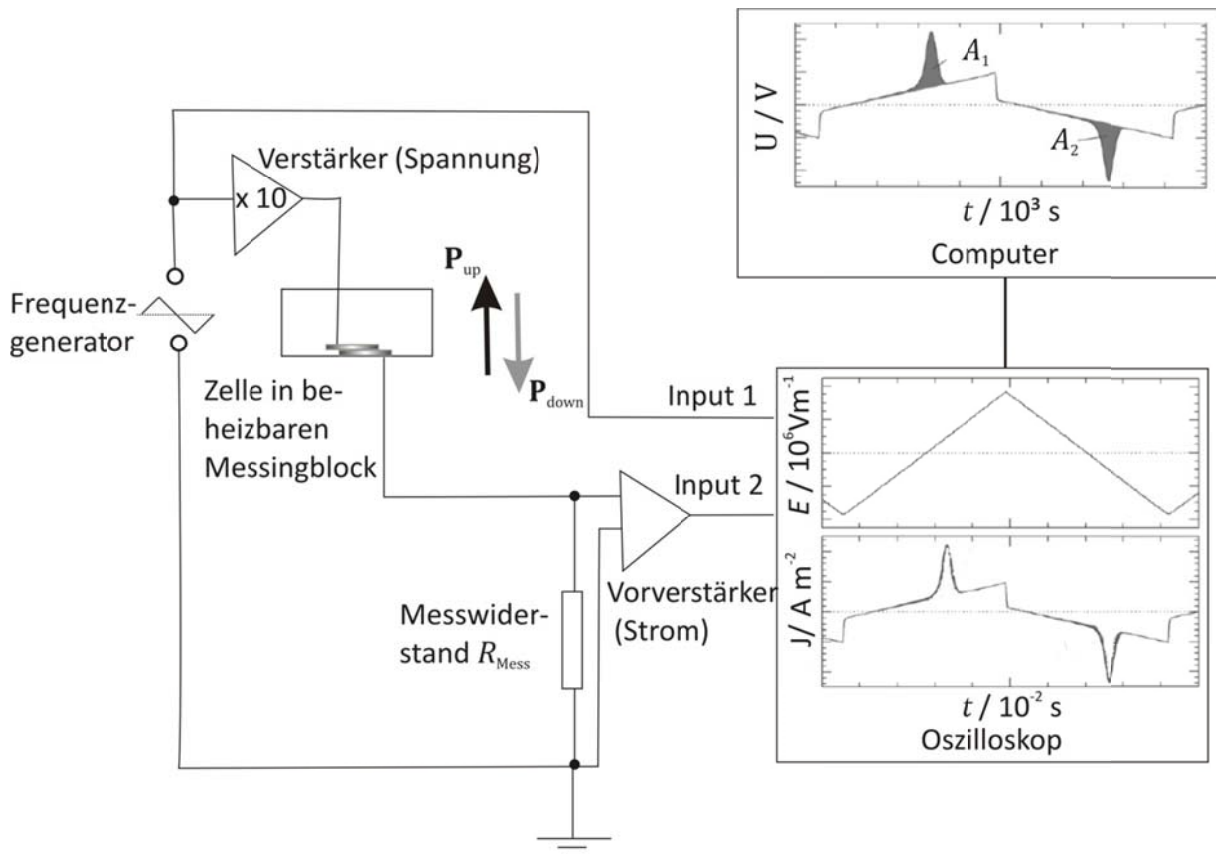


Abbildung 17: Schaltplan des Messaufbaus für die Polarisationsmessungen. Das ferroelektrische Schalten der Zelle zwischen den zwei Polarisationszuständen P_{up} und P_{down} erfolgt durch eine Dreiecksspannung. Der Polarisationsumkehrstrom wird mit Hilfe des Spannungsabfalls an einem Widerstand ($R_{\text{Mess}} = 1 \text{ k}\Omega$) gemessen [39].

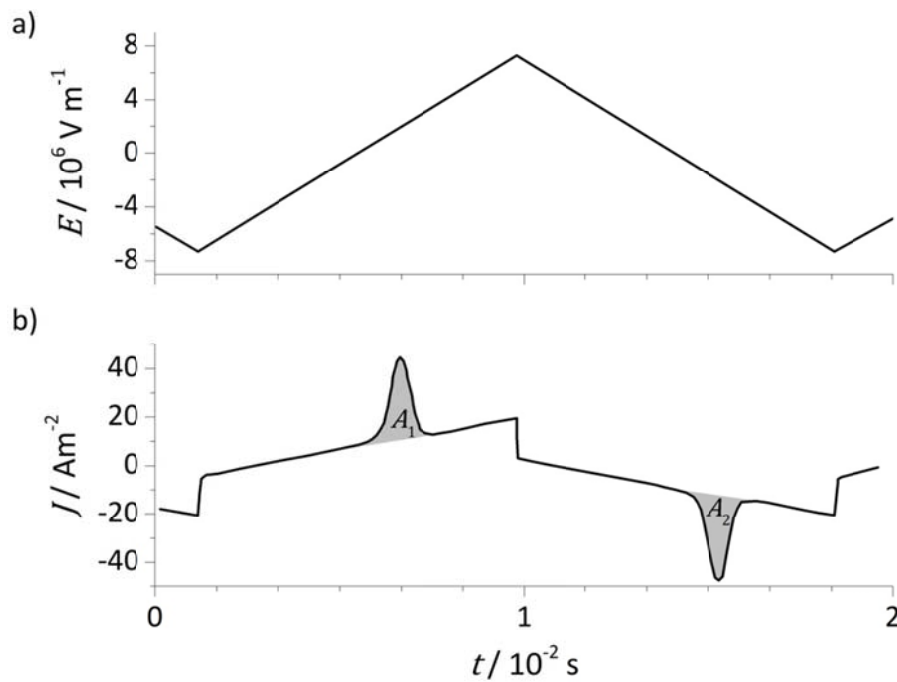


Abbildung 18 a) Signal der Dreiecksspannung, mit der die SSFLC-Zelle geschaltet wird, b) Stromantwort bei vorhandener Ohm'scher Leitfähigkeit. Die Spontanpolarisation errechnet sich aus den grau unterlegten Flächen A_1 und A_2 . [nach 72]

3.4 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung kann sowohl zur Aufklärung von Kristallstrukturen als auch von Flüssigkristallstrukturen genutzt werden. Wie bei allen Streumethoden findet man den in Abbildung 19a skizzierten prinzipiellen Aufbau: Der monochromatische Röntgenprimärstrahl mit der Wellenlänge λ und dem Wellenvektor \mathbf{K}_R trifft auf die Probe, wobei er elastisch gestreut wird. Dabei schließen \mathbf{K}_R und der Wellenvektor der gestreuten Strahlung \mathbf{K}'_R den doppelten Beugungswinkel ϑ ein. Für elastische Streuung gilt:

$$|\mathbf{K}_R| = |\mathbf{K}'_R| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (11)$$

Die Differenz der beiden Wellenvektoren ergibt den Streuvektor \mathbf{q} (siehe Abbildung 19b):

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{K}_R - \mathbf{K}'_R| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta. \quad (12)$$

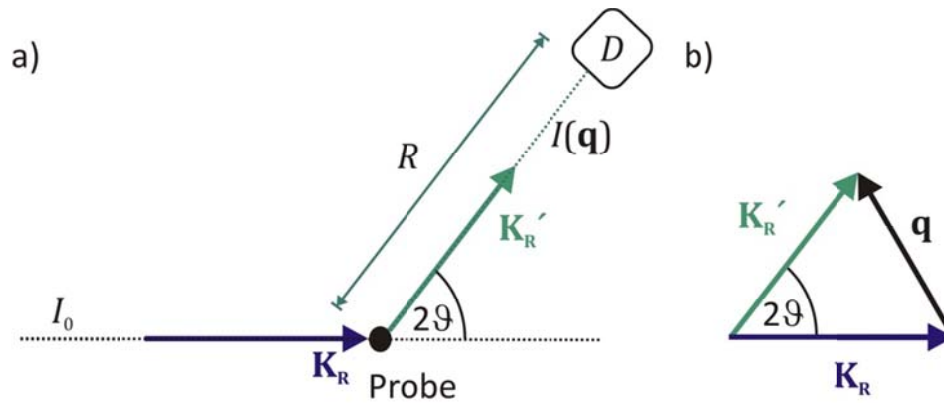


Abbildung 19: Allgemeiner Aufbau eines Streuexperimentes (siehe z.B. [41]): Der Primärstrahl mit der Intensität I_0 mit dem Wellenvektor \mathbf{K}_R wird an einer Probe gestreut, die Streuintensität $I(\mathbf{q})$ des Wellenvektors \mathbf{K}_R' hängt von der Beobachtungsrichtung ab und wird in einem Abstand R mit einem geeigneten Detektor D gemessen, die Winkeländerung ist dabei der doppelte Bragg'schen Streuwinkel 2ϑ (a). Der Streuvektor \mathbf{q} ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Wellenvektoren \mathbf{K}_R und \mathbf{K}_R' (b)

Dabei ist die Intensität der gestreuten Strahlung $I(\mathbf{q})$ proportional zu der Anzahl der Moleküle N , zum sogenannten Molekülformfaktor f und zum Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$:

$$I(\mathbf{q}) \propto Nf^2S(\mathbf{q}), \quad (13)$$

wobei f die Interferenzen innerhalb eines Moleküls und $S(\mathbf{q})$ die Interferenzen innerhalb der Phase beschreibt. Diese ergeben sich aus der Fourier-Transformation der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ [41]:

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

Die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ ist dabei definiert als die Abweichung der lokalen Teilchenzahl $\rho(\mathbf{r})$ im Abstand r von der mittleren Dichte $\langle \rho \rangle$:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\langle \rho \rangle}. \quad (15)$$

Abbildung 20 zeigt exemplarisch für eine Flüssigkeit und einen idealen Kristall, wie sich der Strukturfaktor in Abhängigkeit des Streuvektors aus der Paarkorrelationsfunktion der Phase ergibt. In Flüssigkeiten herrscht allgemein nur eine Nahordnung der Moleküle vor. Da im Abstand des Moleküldurchmessers a die Teilchendichte erhöht ist, weist $g(\mathbf{r})$ bei Vielfachen von a Maxima auf, deren Intensitäten proportional zu $\exp(-r/\zeta)$ abnehmen. Durch die Fourier-Transformation von $g(\mathbf{r})$ erhält man als Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ eine Lorenzfunktion mit einem Maximum bei $q = 2n\pi/a$, wobei die Halbwertsbreite umgekehrt proportional zur Korrelationslänge der Nahordnung ζ ist.

In einem idealen Kristall herrscht dagegen eine periodische Anordnung und dadurch eine Positionsfernordnung (Abbildung 20b). Daher findet man bei den Abständen $r = d, 2d$, usw.

eine stark erhöhte Teilchendichte und die Paarkorrelationsfunktion zeigt hier entsprechende δ -Funktionen mit konstanter Intensität. Nach der Fourier-Transformation erhält man für den Strukturfaktor entsprechend δ -Funktionen bei:

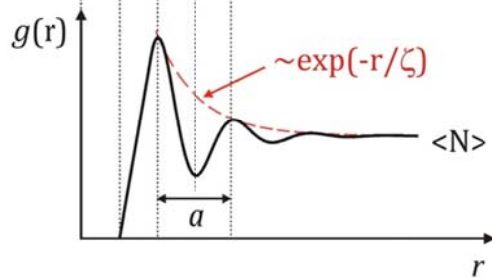
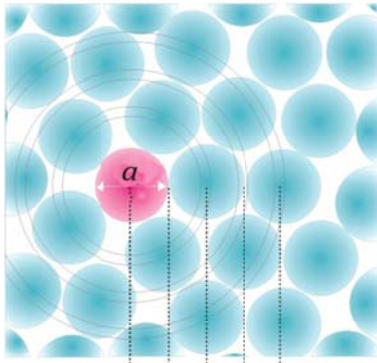
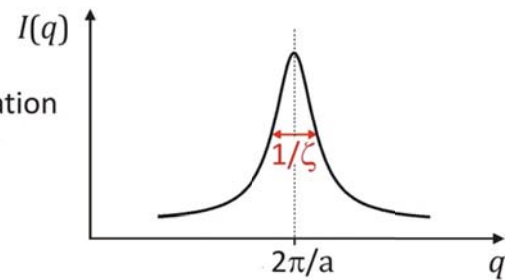
$$q = \frac{2n\pi}{d}. \quad (16)$$

Aus Gleichung (12) und Gleichung (16) folgt schließlich die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz:

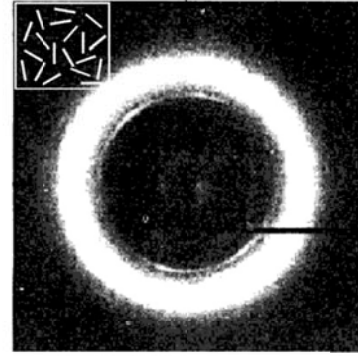
$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad (17)$$

wobei d hier der Netzebenenabstand, ϑ der Beugungswinkel, n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Analog wird die Röntgenstrahlung z. B. auch an smektischen Schichten gebeugt [42], wobei dann d in Gleichung (17) die smektische Schichtdicke ist. Der Beugungswinkelbereich bei üblichen Schichtdicken zwischen 20 Å und 50 Å ist kleiner als 4.5° und liegt somit im Bereich der Röntgenkleinwinkelstreuung SAXS (engl. Small Ange X-Ray Scattering). Bei Beugungswinkel $\vartheta > 4.5^\circ$ spricht man von Röntgenweitwinkelstreuung WAXS (engl. Wide Ange X-Ray Scattering).

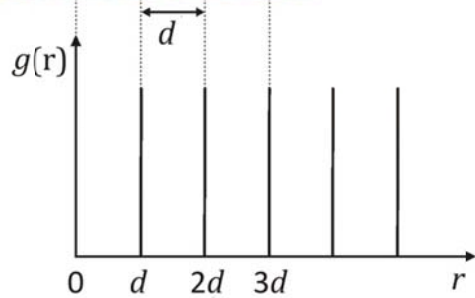
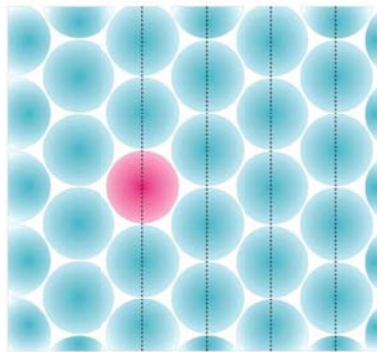
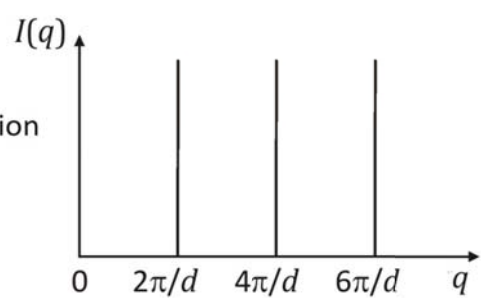
a) Flüssigkeit

Fourier-
Transformation

Röntgenbild



b) Kristall

Fourier-
Transformation

Röntgenbild



Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Röntgenbild und der Elektronendichtenverteilung für eine Flüssigkeit und einen idealen Kristall bestehend aus Molekülen mit dem Durchmesser a ; ζ ist dabei die Korrelationslänge innerhalb der Phase. Erklärung siehe Text. (Aus [43])

3.4.1 Röntgenkleinwinkeluntersuchungen (SAXS)

Für die Röntgenkleinwinkeluntersuchungen wurde ein SAXSess System von Anton Paar verwendet. Abbildung 21 zeigt schematisch den Aufbau des SAXSess Systems. Das Kollimationssystem besteht bei diesem Gerät im Wesentlichen aus zwei Komponenten – einem gebogenen Göbel-Spiegel und einem Kollimationsblock mit polierten Schlitzes. Der Göbel-Spiegel ist aus mehreren Doppelschichten zweier unterschiedlicher Materialien aufgebaut, welche auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht sind. Durch diese Komponente wird der divergente Röntgenstrahl fokussiert. Zusätzlich wird eine Monochromatisierung des Strahls erreicht, da durch Ausrichten des Spiegels die gewünschte Wellenlänge (λ (Cu-K $_{\alpha}$) = 1.5418 Å) eingestellt werden kann. Dies geschieht, indem der entsprechende Braggwinkel ϑ gemäß der Bragg'schen Gleichung (17) zwischen Einfallswinkel und Spiegelnormalen eingestellt wird. Danach wird der monochromatische Röntgenstrahl durch den Kollimationsblock geformt. Durch die hohe Oberflächenqualität des polierten Schlitzes entsteht dabei kaum störende Hintergrundstreuung. Die Breite des Schlitzes und somit die Auflösung kann mit dem Neigungswinkel des Blocks verändert werden. Um störende Luftstreuung im Probenraum zu verhindern, wurde dieser während der Messung evakuiert.

Für die Messung wurden die Flüssigkristalle in eine Mark-Kapillare (Firma Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.7 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt und in einer Temperatureinheit (TSC 123) mit 1 K Schritten jeweils im Aufheizen und im Abkühlen gemessen. Die Streustrahlung mit dem Wellenvektor \mathbf{K}'_R wurde mithilfe eines CCD Detektors (engl. *Charge-Coupled Device*, KAF 2084 x 2084 SCX) aufgenommen. Der ungebeugte Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{K}_R wird vor dem Detektor durch einen semitransparenten Primärstrahlfänger abgeschwächt. Mittels des abgeschwächten Signals des Primärstrahls kann neben der Bestimmung der Position des Nullwinkels auch die Intensität und das Profil des Primärstrahls kontrolliert werden. Es wurden bei jeder Temperatur 60 Einzelaufnahmen mit einer Belichtungszeit zwischen 0.5 s und 2 s gemacht, welche automatisiert mit der SAXSquant 3.5 Software verarbeitet und analysiert wurden. Zur Kontrolle wurde die literaturbekannte Eichsubstanz Cholersterylpalmitat [44] verwendet. Abbildung 22 zeigt das Röntgendiffraktogramm von Cholersterylpalmitat.

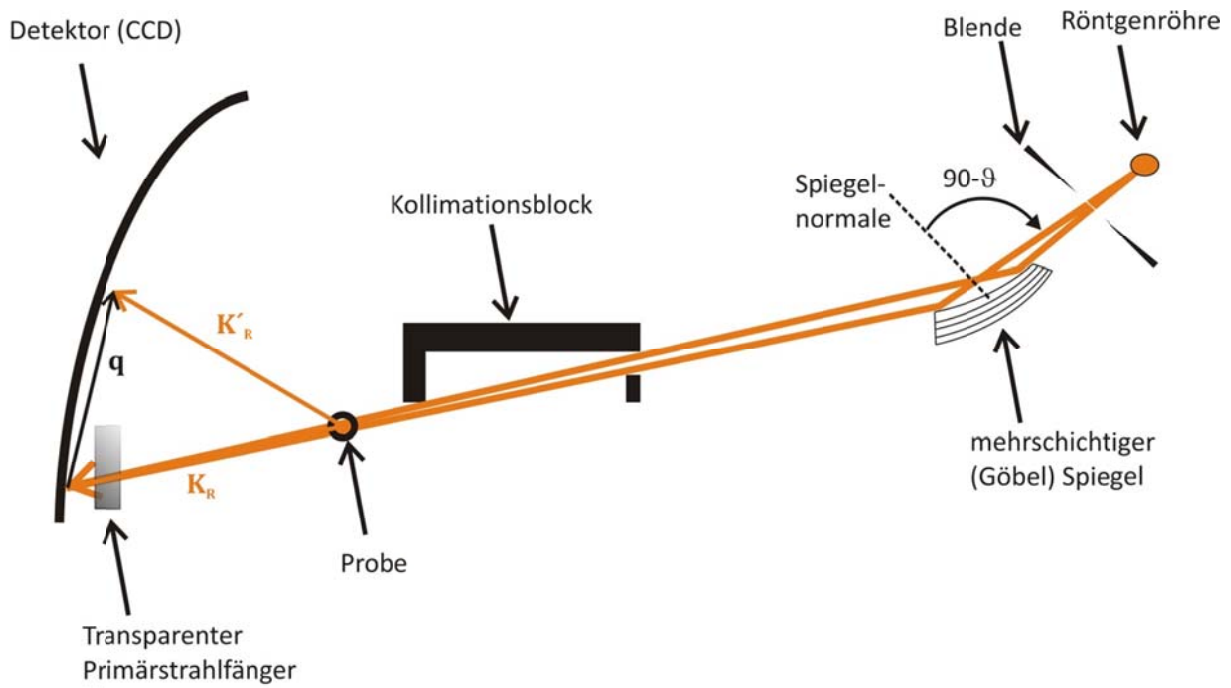


Abbildung 21: Schematischer Aufbau der SAXS (nach [45]). Der Streuvektor \mathbf{q} ergibt sich nach Gleichung (12) aus der Differenz der beiden Wellenvektoren \mathbf{K}_R und \mathbf{K}'_R . Weitere Erklärung siehe Text.

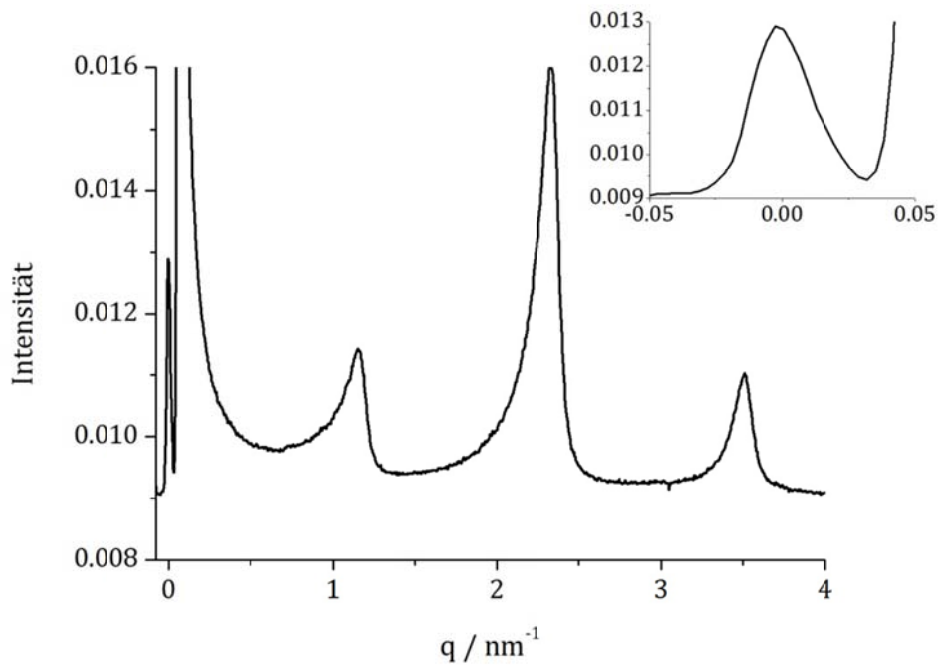


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramm von Cholersterylpalmitat. Rechts oben im Diagramm ist das Signal des abgeschwächten Primärstrahls dargestellt.

3.4.2 Röntgenweitwinkeluntersuchungen (WAXS)

Die Röntgenweitwinkeluntersuchungen wurden mit dem Nanostar-System der Firma Bruker AXS durchgeführt, welches schematisch in Abbildung 23 dargestellt ist. Der Kristalloflex 770 Röntgengenerator ist mit einer Röntgenröhre mit Kupfer-Anode ausgestattet, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 35 mA betrieben wird. Diese emittiert divergente Röntgenstrahlung, welche mit Hilfe zweier senkrecht zueinander ausgerichteten Göbelspiegeln monochromatisiert und parallelisiert wird. Der punktförmige Strahldurchmesser wird durch eine Blende mit 100 μm definiert, eine zweite Blende mit einem größeren Durchmesser von 300 μm fängt die Kantenstreuung der ersten Lochblende ab. Die an der Probe gebeugte Röntgenstrahlung wird von einem kreisrunden Hi Star Detektor mit einer 1024x1024 Pixel-Auflösung und einem Durchmesser von 11.5 cm detektiert. Für die Messung wurden die Flüssigkristalle wie bei der Röntgenkleinwinkeluntersuchung in eine Mark-Kapillare (Firma Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.7 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt. Die Temperierung der Probe erfolgt mit Hilfe eines speziell konstruierten Probenhalters mit integrierten Magneten (ca. 1 T) [46] durch eine Temperatursteuerung (Eurotherm, integriert in eine Steuerungseinheit von mri, Physikalische Geräte GmbH, Karlsruhe). Auch hier wurde der Probenraum während der Messung evakuiert. Dieses System besitzt einen variablen Probe-Detektor-Abstand und es sind daher sowohl Weitwinkel- als auch Kleinwinkelaufnahmen möglich. Dadurch, dass die Messzeit jedoch wesentlich höher ist als bei dem SAXSess-System (Schlitzfokus), wurden in dieser Arbeit ausschließlich Weitwinkeluntersuchungen mit einem Probe-Detektorabstand zwischen 9 und 11 cm an diesem Gerät durchgeführt.

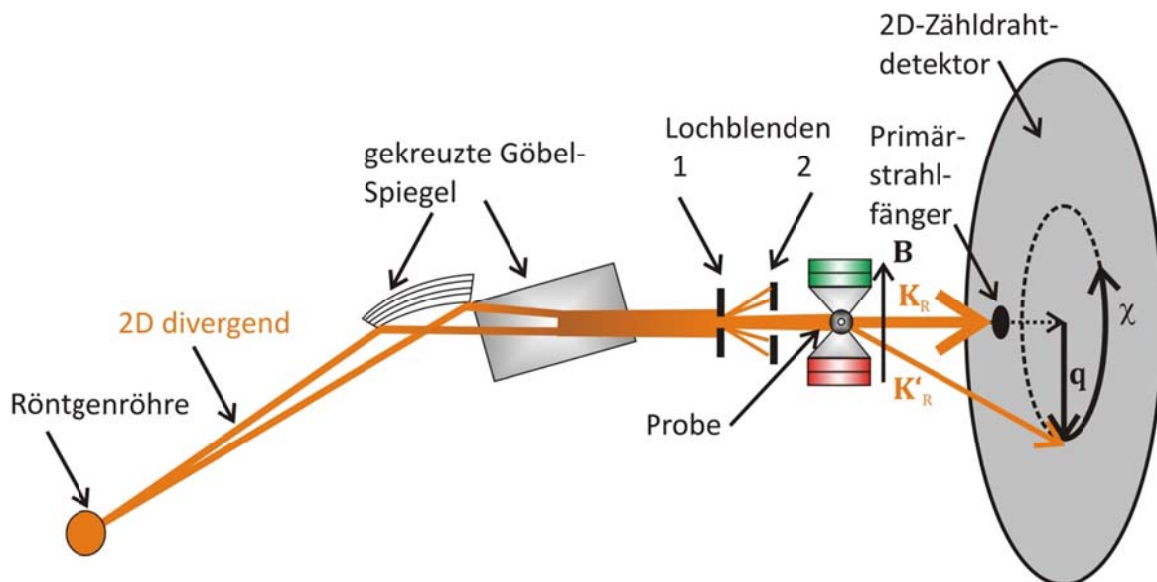


Abbildung 23: Schematischer Aufbau des Nanostar Systems nach [47]. Die Probe befindet sich in einem Magnetfeld \mathbf{B} . Der Streuvektor \mathbf{q} ergibt sich nach Gleichung (12) aus der Differenz der beiden Wellenvektoren \mathbf{K}_R und \mathbf{K}'_R . Es kann sowohl in Richtung des Streuvektors \mathbf{q} , als auch in radialer Richtung entlang χ die Streuintensität gemessen werden. Weitere Erklärung siehe Text.

Um den genauen Abstand zu bestimmen, wurde eine Kalibrationsmessung an Silberbehenat bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die flüssigkristallinen Proben wurden ausgehend von der isotropen Phase in die SmA-Phase langsam abgekühlt. Dabei befindet sich die Probe in einem Magnetfeld \mathbf{B} . Kurz nach dem Phasenübergang wurde die Probe durch kurze Messungen (ca. 3s) bei verschiedenen x-y-Positionen nach einer Monodomäne abgesucht. Danach wurde im Abkühlen in 1 K Schritten jeweils 20 min gemessen. Durch Integration der Beugungsbilder mittels des Softwarepakets SAXSoffline (Integrationsmethode *Binnormalized*) wurden schließlich die Streupprofile $I(\chi)$ und $I(2\vartheta)$ erhalten. Bei dieser Methode wird die Intensität in Abhängigkeit des Beugungswinkels $I(2\vartheta)$ und die radial integrierte Streuintensität $I(\chi)$ auf den gleichen Wert normiert.

3.4.3 Bestimmung des Tiltwinkels aus dem 2D Röntgendiffraktogramm

In Abbildung 24 sind schematisch die Röntgenbeugungsbilder einer orientierten SmA-Phase und unterschiedlich orientierter SmC-Phasen dargestellt. Bei starkem Magnetfeld orientiert sich der Direktor \mathbf{n} in der SmA-Phase entlang des Magnetfelds \mathbf{B} . Im Kleinwinkelbereich zeigen sich intensive punktförmige Schichtreflexe, welche von der quasi-langreichweitigen Positionsfernordnung der Moleküle resultieren. Im Weitwinkelbereich zeigt sich eine winkelabhängige diffuse *Streuung*, welche von der flüssigkeitsähnlichen lateralen Nahordnung der Moleküle innerhalb der smektischen Schicht herrührt. Bei starkem Magnetfeld bleibt der Direktor \mathbf{n} auch beim Abkühlen parallel zum Magnetfeld orientiert und die Schichtnormalen der zwei Tiltodomänen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 sind um den Tiltwinkel θ_χ geneigt, welcher dann direkt aus dem Röntgenbild abgelesen werden kann. Trifft der Röntgenstrahl auf beide Tiltodomänen, so spaltet sich am A-C-Phasenübergang das Maximum des SmA-Schichtreflexes entlang χ in zwei Maxima, welche dann um den zweifachen Tiltwinkel $2\theta_\chi$ auseinander liegen (Abbildung 24b). Bei einem sehr kleinen Röntgenstrahldurchmesser oder großen Monotiltodomänen ist es möglich, dass nur eine Monodomäne einer Neigungsrichtung von dem Röntgenstrahl getroffen wird. Dadurch verschiebt sich das Maximum des Schichtreflexes am A-C-Phasenübergang um den Tiltwinkel θ_χ entlang χ . Wenn das Magnetfeld nicht stark genug ist, bleibt die Schichtnormale \mathbf{k} parallel zum Magnetfeld \mathbf{B} orientiert und der Direktor \mathbf{n} ist um den Tiltwinkel zur Magnetfeldrichtung geneigt (Abbildung 24c).

Auch bei dieser Anordnung kommt es darauf an, ob der Röntgenstrahl beide Tiltodomänen trifft und dadurch das diffuse Weitwinkelmaximum in jeweils zwei Maxima aufspalten werden, oder ob er nur eine Domäne trifft und sich das Maximum des diffuser Weitwinkelreflex um den Tiltwinkel θ_χ entlang χ verschiebt (Abbildung 24c). Jedoch orientiert sich beim A-C-Phasenübergang die von \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannte Neigungsebene oftmals nicht senkrecht zum Wellenvektor des Röntgenstrahls \mathbf{K}_R oder es entsteht eine Mischung aus verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten der Neigungsebene. Dadurch gelingt die direkte Bestimmung des Tiltwinkels aus 2D-Röntgendiffraktogrammen nur in seltenen Fällen.

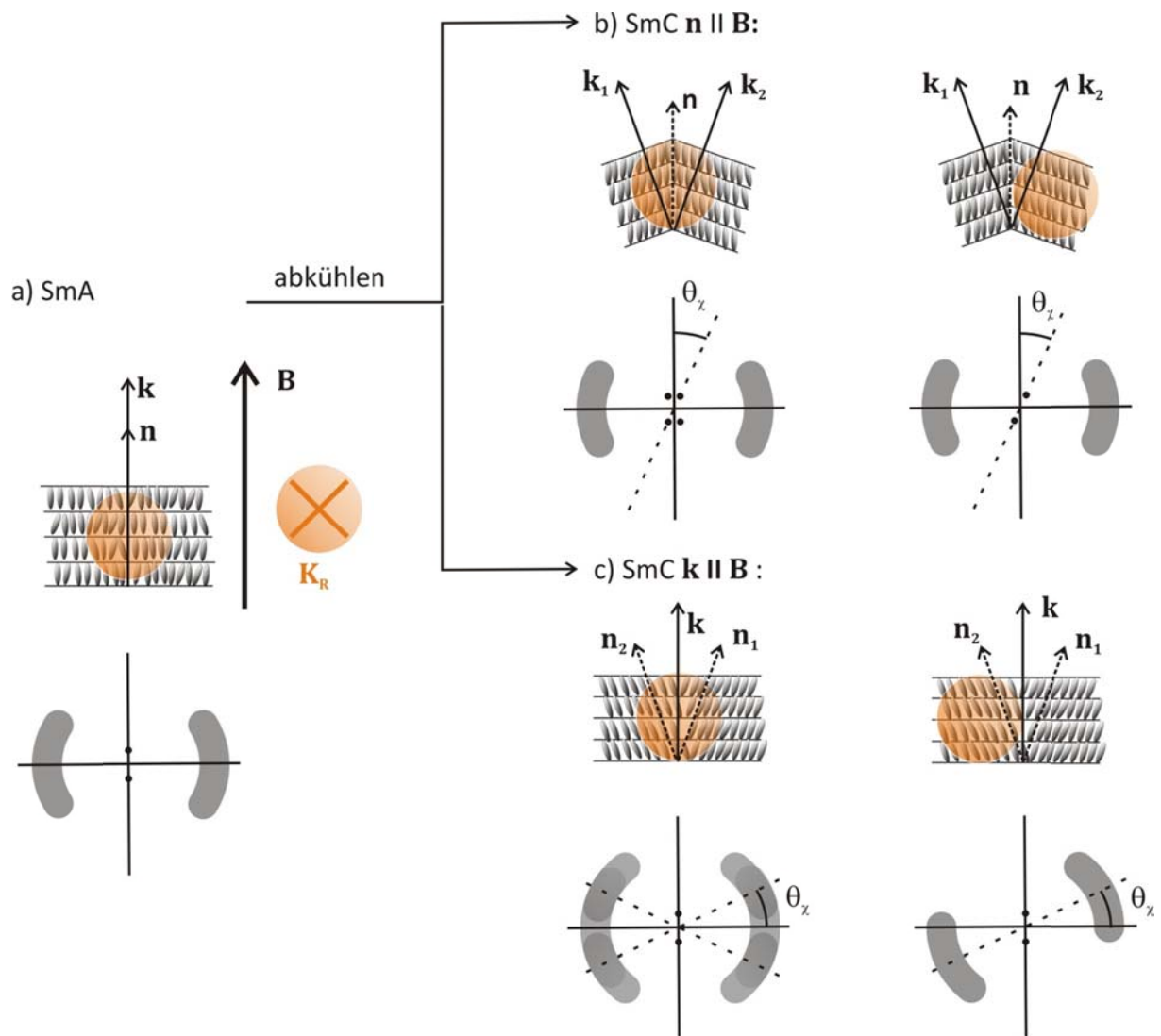


Abbildung 24: Schematisches Röntgenbeugungsbild einer SmA-Phase und unterschiedlich orientierter SmC-Phasen. a) In der SmA Phase orientiert sich der Direktor \mathbf{n} entlang des Magnetfeldes \mathbf{B} , welches senkrecht zu dem Wellenvektor des Röntgenstrahl \mathbf{K}_R steht. b) Bei starkem Magnetfeld bleibt der Direktor \mathbf{n} auch beim Abkühlen parallel zu \mathbf{B} orientiert und die Schichtnormale der zwei Tiltomänen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 sind um den Tiltwinkel θ_χ gegenüber \mathbf{B} geneigt. c) Die Schichtnormale \mathbf{k} bleibt parallel zum Magnetfeld \mathbf{B} orientiert und der Direktor \mathbf{n} ist um den Tiltwinkel θ_χ zur Magnetfeldrichtung geneigt.

3.4.4 Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2

Im allgemeinen uniaxialen Fall, kann die Orientierungsverteilungsfunktion ODF als Funktion $f(\beta)$ ausgedrückt werden, wobei β der Winkel zwischen der molekularen Längsachse \mathbf{m} eines einzelnen Moleküls und dem Direktor \mathbf{n} ist. Dadurch dass die Moleküle symmetrisch um den Direktor fluktuieren, kann in einer Reihe (siehe z. B. [48])

$$f(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) S_{2L} P_{2L}(\cos \beta), \quad (18)$$

nach den geraden Legendre Polynomen:

$$\begin{aligned} P_0(\cos \beta) &= 1, \text{ für } L = 0 \\ P_2(\cos \beta) &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1), \text{ für } L = 1 \\ P_4(\cos \beta) &= \frac{1}{8} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3), \text{ für } L = 2 \end{aligned} \quad (19)$$

entwickelt werden.

Die Entwicklungskoeffizienten S_{2L} sind hier die skalaren Orientierungsordnungsparameter, wobei die Qualität der Orientierungsordnung um den Direktor \mathbf{n} durch den ersten nichttrivialen Orientierungsordnungsparameter, den nematischen Ordnungsparameter S_2 , quantifiziert ist. Diesen erhält man als Mittelwert des entsprechenden Legendre-Polynoms:

$$S_2 = \langle P_2(\cos \beta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle, \quad (20)$$

Für die Bestimmung des Orientierungsordnungsparameter S_2 wurde eine von Davidson *et al.* entwickelten Methode verwendet [49]. Die Methode beruht auf einer Näherung von Leadbetter *et al.*, bei welcher die Abhängigkeit der über χ -integrierten Streuintensität $I(\chi)$ des diffusen Weitwinkelpeaks (siehe Abbildung 25a) von der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\beta)$ mit folgender Gleichung beschrieben wird [50]:

$$I(\chi) = \int_{\chi=0}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \sin \beta}{\cos^2 \chi \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \theta}} d\beta. \quad (21)$$

So lässt sich bei bekannter ODF $f(\beta)$ die zugehörige Streuintensität $I(\chi)$ berechnen. Die numerische Umkehrung dieser Gleichung ist jedoch analytisch nicht möglich, weshalb die ODF zunächst über $\cos^{2i} \beta$ -Terme entwickelt wird:

$$f(\beta) = \sum_{i=0}^{\infty} f_{2i} \cos^{2i} \beta. \quad (22)$$

Ausgehend von dieser Reihenentwicklung wird das Streuprofil $I(\chi)$ erhalten:

$$\begin{aligned}
 I(\chi) &= \sum_{i=0}^{\infty} f_{2i} \frac{2^i i!}{(2i+1)!!} \cos^{2i} \chi \\
 &= f_0 + \frac{2}{3} f_2 \cos^2 \chi + \frac{8}{15} f_4 \cos^4 \chi + \frac{16}{35} f_6 \cos^6 \chi + \frac{128}{315} f_8 \cos^8 \chi + \dots
 \end{aligned} \tag{23}$$

Bevor Gleichung (23) an die experimentell erhaltene Streuintensität $I_{\text{exp}}(\chi)$ angepasst werden kann, muss diese zunächst korrigiert werden, um die normalisierte Intensität $I(\chi)$ zu erhalten:

$$I_{\text{exp}}(\chi) = I(\chi) + I_{\text{BG}}, \tag{24}$$

mit der Hintergrundintensität I_{BG} , welche von der inelastischen Streuung der Probe, der Streuung von Restluft im Probenraum sowie vom Rauschen des Gerätes herrührt. I_{BG} ist nur sehr schwer abzuschätzen und hat besonders auf kleine Ordnungsparameter einen signifikanten Einfluss, was eine Herausforderung bei dieser Methode darstellt. Die Hintergrundintensität I_{BG} wurde daher bei niedrigen Temperaturen und hohen Ordnungsparametern durch ermitteln der Basislinie des Weitwinkelreflexes bestimmt. Abbildung 25b zeigt exemplarisch die Anpassung der experimentellen Daten an Gleichung (23), abzüglich der Hintergrundintensität, wodurch die Entwicklungskoeffizienten f_{2i} erhalten werden und die ODF $f(\beta)$ mit Gleichung (22) berechnet werden kann (Abbildung 26). Durch numerische Mittelung wird das quadratische Mittel des Kosinus des Molekülneigungswinkels $\langle \cos^2 \beta \rangle$ bestimmt [49]:

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\frac{1}{3} f_0 + \frac{1}{5} f_2 + \frac{1}{7} f_4 + \frac{1}{9} f_6 + \frac{1}{11} f_8 + \dots}{f_0 + \frac{1}{3} f_2 + \frac{1}{5} f_4 + \frac{1}{7} f_6 + \frac{1}{9} f_8 + \dots}, \tag{25}$$

und schließlich der Orientierungsordnungsparameter S_2 berechnet:

$$S_2 = \langle P_2(\cos^2 \beta) \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1). \tag{26}$$

Da man bei dieser Bestimmung von S_2 von einer uniaxialen ODF um den Direktor \mathbf{n} ausgeht, kann diese Methode strenggenommen nur zur Bestimmung des Ordnungsparameters von uniaxialen Phasen, wie beispielsweise der SmA-Phase, verwendet werden. Unter der Annahme, dass sich die Biaxialität in der SmC-Phase auf die ODF um die Schichtnormale \mathbf{k} beschränkt, die Biaxialität der ODF um den Direktor \mathbf{n} jedoch verschwindend klein ist, kann S_2 auch für die SmC-Phase als aussagekräftiger Orientierungsordnungsparameter herangezogen werden.

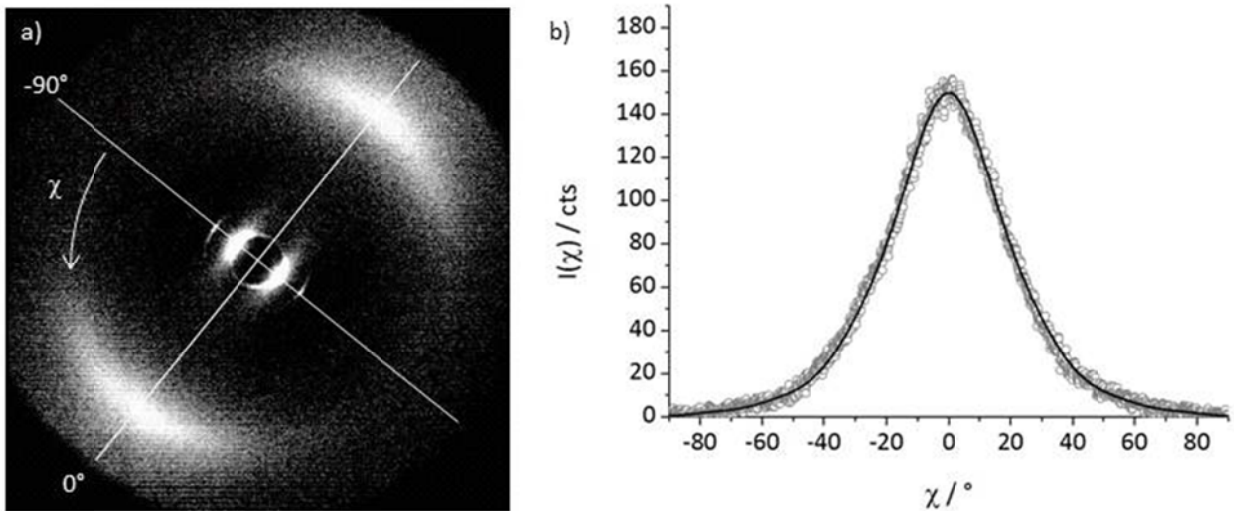


Abbildung 25 a) Exemplarisches Beugungsbild der SmA-Phase einer orientierten Probe von **5PhPC8** bei 70°C . Im Kleinwinkelbereich zeigen sich intensive Reflexe, welche von den smektischen Schichten herrühren. Die diffusen Weitwinkelreflexe resultieren aus den lateralen Abständen der Mesogene innerhalb der smektischen Schicht. b) Auftragung der aus den zwei Weitwinkelreflexen gemittelten Streuintensität abzüglich der Hintergrundstreuung in Abhängigkeit des Winkels χ . Die schwarze Linie zeigt die Anpassung nach Gleichung (23).

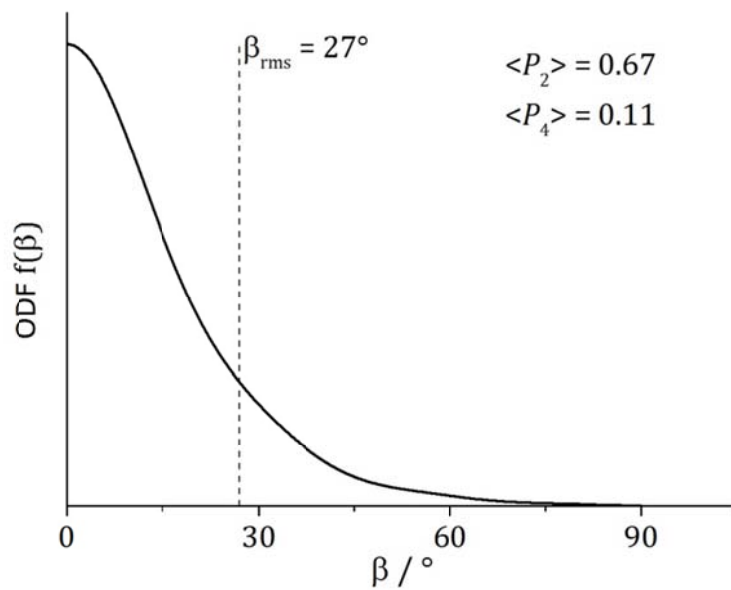


Abbildung 26: Exemplarische aus dem Streuprofil berechnete Orientierungsverteilungsfunktion am Beispiel **5PhPC8** bei 70°C .

4 Verwendete Substanzen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Substanzen, welche für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die chemischen Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen der verwendeten Substanzen in °C sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Flüssigkristalle sowie der chirale Dotierstoff 5-((2*R*, 3*R*)-Hexyldifluoro)-2-(4'-octylphenyl)pyridin (MDW510) wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Robert P. Lemieux, Queen's University, Kingston (Ontario, Kanada) zur Verfügung gestellt. Die energieminierten Konformationen der Flüssigkristalle und die daraus berechneten Moleküllängen sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellt.¹¹

Die Moleküllängen wurde mit Hilfe der Atomkoordinaten der terminalen Methylgruppe bzw. des Chlorsubstituenten zuzüglich der entsprechenden Van-der-Waals-Radien r_w (r_w (Methyl) = 2.0 Å, r_w (Chlor) = 1.75 Å [51]) bestimmt. Für die Untersuchungen zum Mechanismus des A-C-Phasenübergangs vom de Vries Typ in Kapitel 5 wurden die zwei nanosegregierenden Flüssigkristalle **Si2PhPC7Cl** [5-((7-Chloroheptyl)oxy)-2-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxanyl)undecyl)oxy)phenyl)pyrimidin] und **SiPhPzC7Cl** [3-((7-Chloroheptyl)oxy)-6-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxanyl)undecyl)oxy)phenyl)-pyridazin] verwendet. Diese zeigen wie alle in dieser Arbeit untersuchten Mesogene mit terminaler Trisiloxangruppe eine I-SmA-SmC-Cr-Phasensequenz. **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** unterscheiden sich nur in der aromatischen Kerngruppe. Die Moleküllängen der energieminierten Konformationen sind in etwa gleich groß ($L \approx 42$ Å) (siehe Abbildung 28).

Für die Untersuchungen zum rationalen Design von Flüssigkristall vom de Vries-Typ in Kapitel 0 wurden zudem noch die nanosegregierten Flüssigkristalle **SiTzC8Cl** (2-(8-Chlorooctyl)-5-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxanyl)undecyl)oxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol) und **SiPhPyC7Cl** (5-((7-Chloroheptyl)oxy)-2-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxanyl)undecyl)oxy)-phenyl)-pyridin) verwendet, welche in der energieminierten Konformation etwas länger sind ($L \approx 43.5$ Å) und sich auch nur in der aromatischen Kerngruppe unterscheiden.

¹¹ Die Strukturformeln wurde im Programm Chem 3D (CambridgeSoft Version 9.0.1) in vollständig gestreckter Konformation der Moleküle gezeichnet und mit der AM1 Methode in einer MOPAC 2000-Oberfläche minimiert.

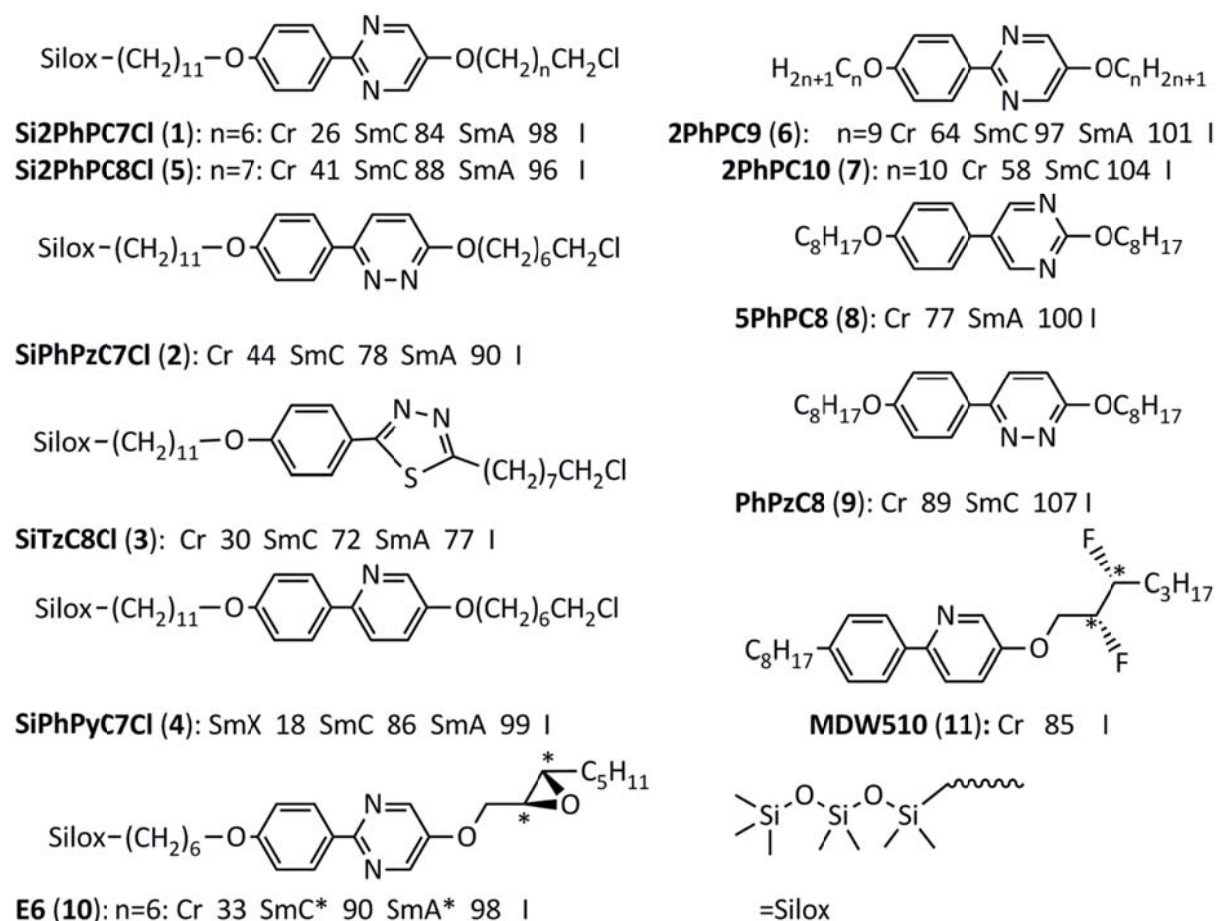


Abbildung 27: Chemische Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen [°C] (im Aufheizen) der untersuchten Flüssigkristalle und Mischungskomponenten. Die Phasenübergangstemperaturen von **Si2PhPC7Cl (1)**, **SiPhPzC7Cl (2)**, **SiTzC8Cl (3)**, **SiPhPyC7Cl (4)** und **MDW510 (11)** wurden mittels DSC im Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert Lemieux gemessen. Dabei ist Cr die Abkürzung für kristallin.

Abbildung 30 zeigt repräsentativ die für die nanosegregierten Flüssigkristalle vom de Vries-Typ unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Texturbilder von **SiPhPyC7Cl**. Alle untersuchten nanosegregierten Flüssigkristalle zeigten auf einem Glasobjektträger sowohl planare als auch homöotrope Orientierung. Daher entsteht in der SmA-Phase neben einer typischen Fächertextur auch eine schwarze, pseudo-isotrope homöotrope Textur (Abbildung 30a). Beim Übergang in die SmC-Phase entsteht eine typische gebrochene Fächertextur. Die Bereiche mit zuvor homöotroper Orientierung zeigen zunächst noch keine charakteristische gräuliche Schliertextur (Abbildung 30b). Auffällig ist, dass sich die Farbe der gebrochenen Fächertextur und damit auch die Doppelbrechung der smektischen Phase direkt nach dem Übergang in die SmC-Phase ändert, was typisch für Flüssigkristalle vom de Vries-Typ ist [19]. Bei tieferen Temperaturen zeigen die zuvor homöotrop orientierten Bereiche eine gräuliche Schliertextur und die planar orientierte Fächertextur eine leichte Farbänderung (Abbildung 30c). Bei 19.5°C kristallisiert die Probe schließlich (Abbildung 30d).

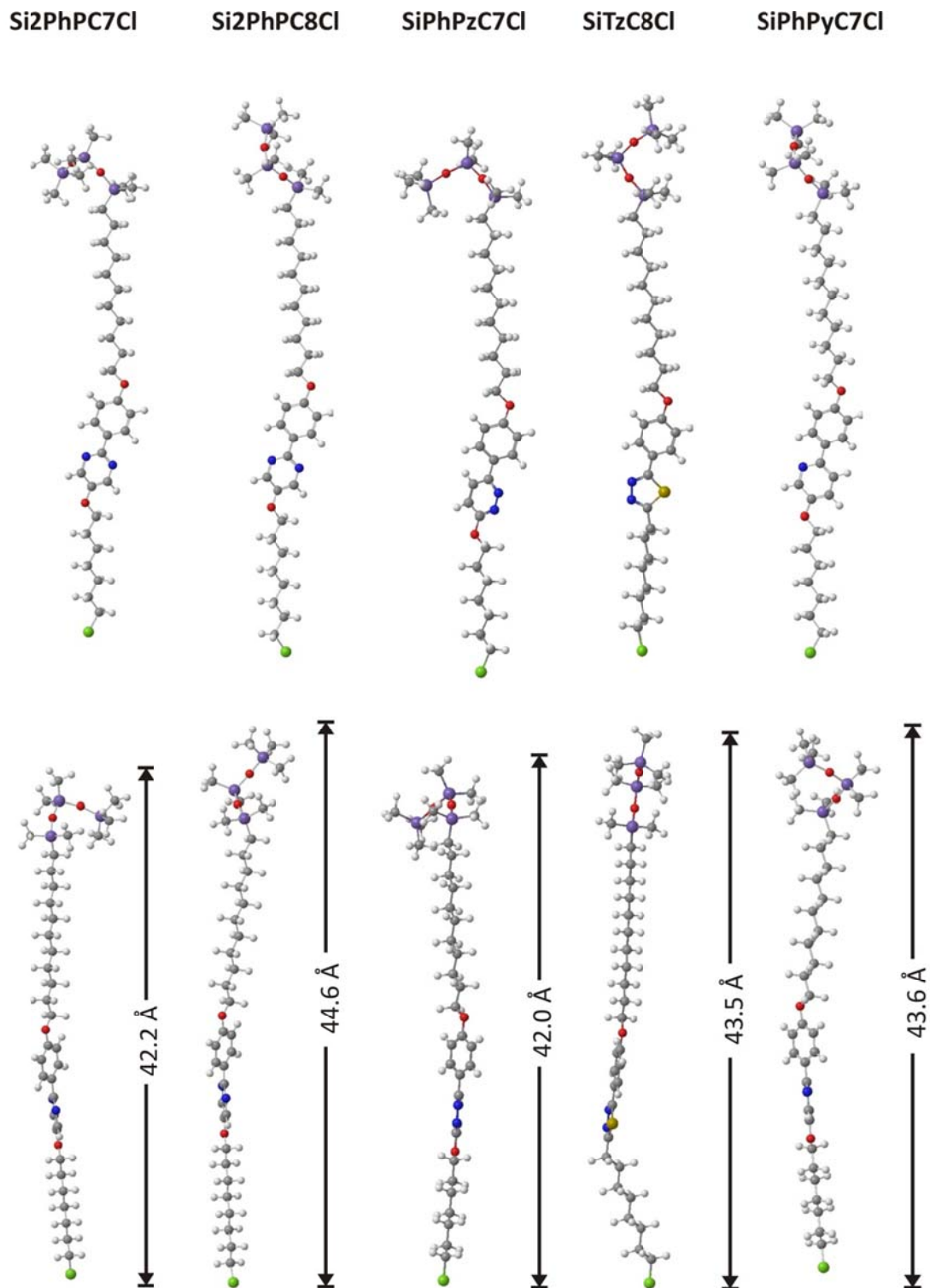


Abbildung 28: Konformationen der achiralen Moleküle mit Siloxanendgruppe, bestimmt durch Energieminimierung mit MOPAC / AM2. Gezeigt sind jeweils zwei unterschiedliche orthogonale Ansichten. Die Länge der Moleküle wurde mit Hilfe der Atomkoordinaten der äußeren Methylgruppe bzw. des Chlorsubstituenten und dem Van-der-Waals-Radius bestimmt.

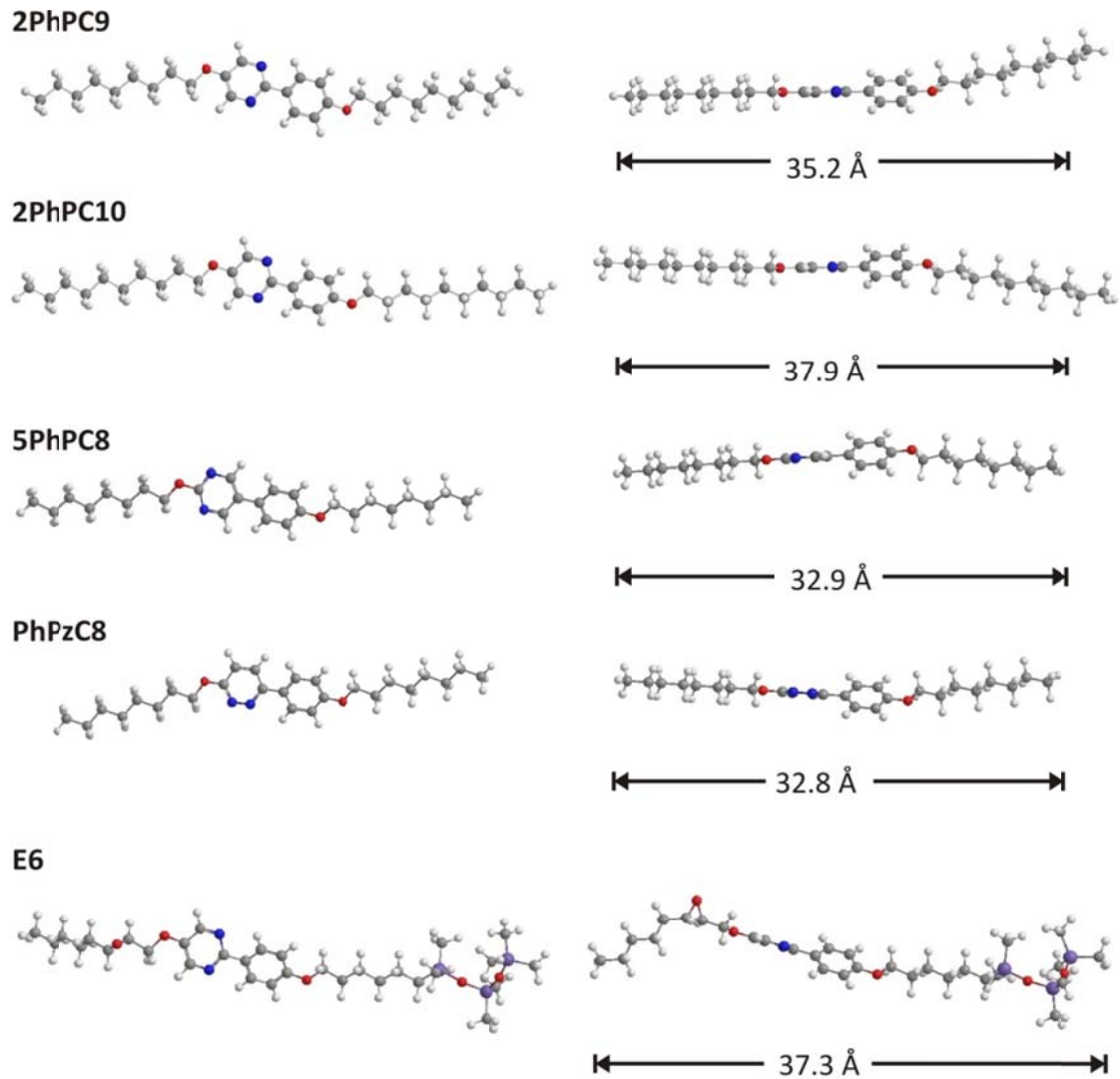


Abbildung 29: Konformationen der Moleküle der konventionellen smektischen Flüssigkristalle und dem chiralen Flüssigkristall **E6**, bestimmt durch Energieminimierung mit MOPAC / AM2. Die Länge der Moleküle wurde mit Hilfe der Atomkoordinaten der äußeren Methylgruppe bzw. des Chlorsubstituenten und dem Van-der-Waals-Radius bestimmt.

Neben den nanosegregierten Flüssigkristallen wird in Kapitel 0 auch noch eine binäre Mischung von konventionellen Flüssigkristallen untersucht. Dabei wurde als eine Mischungskomponente der Flüssigkristall **5PhPC8** (2-(Octyloxy)-5-(4-(octyloxy)phenyl)pyrimidin) verwendet, welcher eine SmA-Phase und eine monotrope SmB-Phase aufweist. Abbildung 31 zeigt die im Abkühlen unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Texturen. In der SmA-Phase konnte nur eine Fächertextur beobachtet werden, da sich der Flüssigkristall auf dem Glasobjektträger ausschließlich planar orientiert (Abbildung 31a). Bei tieferen Temperaturen verändert sich die Doppelbrechung kaum (Abbildung 31b). Da der Direktor in der SmB Phase wie in der SmA-Phase senkrecht zu der Schichtnormalen orientiert ist, ist der SmA-SmB-Phasenübergang nur schwer zu erkennen. Man beobachtet nur eine sehr kleine Änderung der Textur, da die SmB Phase optisch etwas homogener erscheint (Abbildung 31c). Da in diesem Fall die SmB-Phase sich nur monotrop bildet, konnte auch keine Mosaik Textur

beobachtet werden, welche zwar die thermodynamisch stabilste Textur der SmB-Phase ist, jedoch bei einer I-SmA-SmB-Cr-Phasensequenz meistens kinetisch gehemmt ist [33].

Als zweite Mischungskomponente der beiden untersuchten binären Mischungen wurde zum einen **2PhPC10** (5-(Decyloxy)-2-(4-(decyloxy)phenyl)pyrimidin) und zum anderen mit **PhPzC8** (3-(Octyloxy)-6-(4-(octyloxy)phenyl)pyridazin) verwendet, welche ausschließlich eine SmC-Phase aufweisen. Dabei haben die Moleküle in dem ersten System **5PhPC8/2PhPC10** ein Längenverhältnis von 1:1.2, im zweiten System **5PhPC8/PhPzC8** ein Längenverhältnis von 1:1 (siehe Abbildung 29).

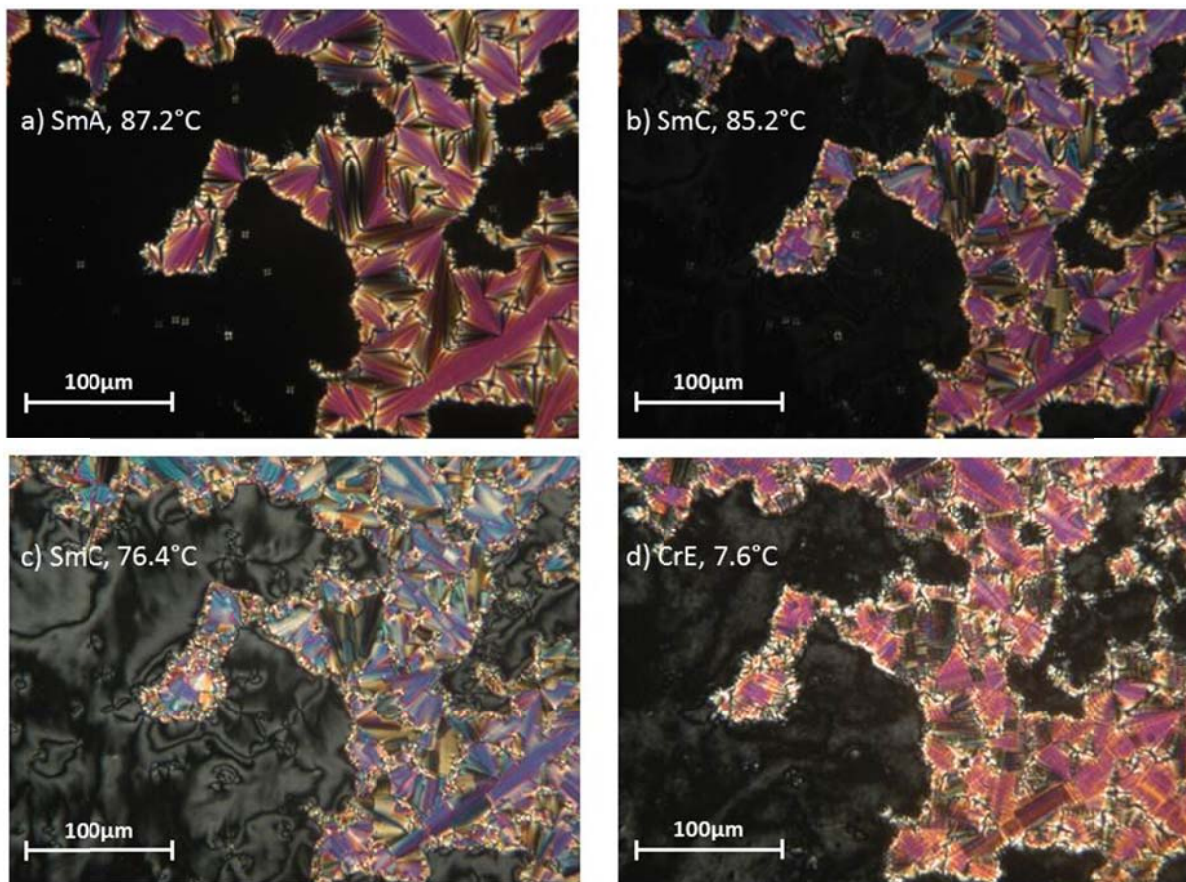


Abbildung 30: Aufnahmen zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung von der Textur des nanosegregierten Flüssigkristalls **SiPhPyC7Cl** im Abkühlen. Bei 96.2°C entsteht eine typische Fächertextur der SmA-Phase (a) und beim Übergang in die SmC-Phase bei 86°C eine gebrochene Fächertextur. Zudem zeigt sich eine schwache Änderung der Doppelbrechung (b und c). Bei 19.5°C kristallisiert die Probe schließlich (d).

Für die Untersuchungen zum unkonventionellen ferroelektrischen Verhalten von **E6** (2-(4-((6-(1,1,3,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxanyl)hexyl)oxy)phenyl)-5-(((2S,3S)-3-pentyloxiran-2-yl)methoxy)pyrimidin) in Kapitel 7 wurden binäre Mischungen mit dem strukturell ähnlichen achiralen **Si2PhPC8Cl** (5-((8-Chlorooctyl)oxy)-2-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxanyl)undecyl)oxy)phenyl)pyrimidin) verwendet. Dieses Mesogen hat neben der Trisiloxanendgruppe auch die gleiche aromatische Kerngruppe und zeigt dieselbe Phasensequenz wie **E6**. Die Moleküllänge der energieminierten Konformation ist jedoch ca. 7 Å größer. Zudem besitzt das Mesogen **Si2PhPC8Cl** im Gegensatz zu **E6** einen terminalen Chlorsubstituenten an der Alkylseitenkette. Für eine weitere untersuchte binäre Mischung wurde das achirale Mesogen **2PhPC9** verwendet, welches neben derselben Phasensequenz und der gleichen aromatischen Kerngruppe auch fast die gleiche Moleküllänge aufweist.

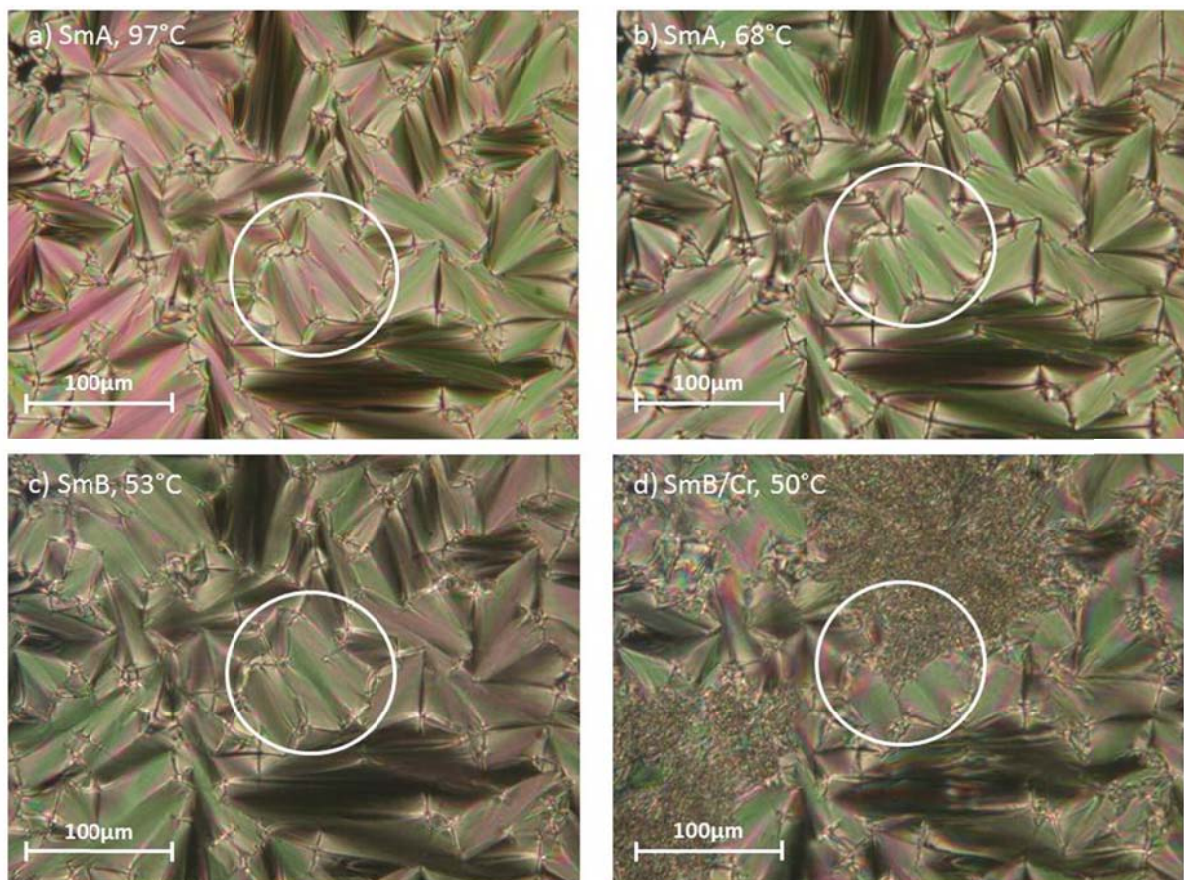


Abbildung 31: Aufnahmen zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung von **5PhPC8** im Abkühlen. Die markierte Stelle zeigt a) eine Fächertextur in der SmA-Phase bei 97°C, b) die Farbänderung innerhalb der SmA-Phase aufgrund der höheren Doppelbrechung bei 68°C, c) die monotrope SmB Phase bei 53°C und d) die Koexistenz der SmB und der kristallinen Phase bei 50°C.

5 Teil A: Untersuchungen zum Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs vom de Vries-Typ

In diesem Kapitel wird eine genaue Analyse der 2D Röntgendiffraktogramme von smektischen Monodomänen exemplarisch an zwei nanosegregierten Flüssigkristallen vom de Vries-Typ dargestellt. Dadurch konnte zum einen der Mechanismus des A-C-Phasenübergangs in diesen Flüssigkristallen geklärt werden und zum anderen erstmalig neben den molekularen Tiltwinkelfluktuationen auch die kritischen Tiltwinkelfluktuationen (Softmode) am A-C-Phasenübergang in achiralen Flüssigkristallen quantifiziert werden. Als spezielle Grundlagen werden zunächst zwei Modelle zur Erklärung des Verhaltens von de Vries Materialien vorgestellt.

5.1 Spezielle Grundlagen: Modelle zur Erklärung des Verhaltens von Flüssigkristallen vom de Vries-Typ

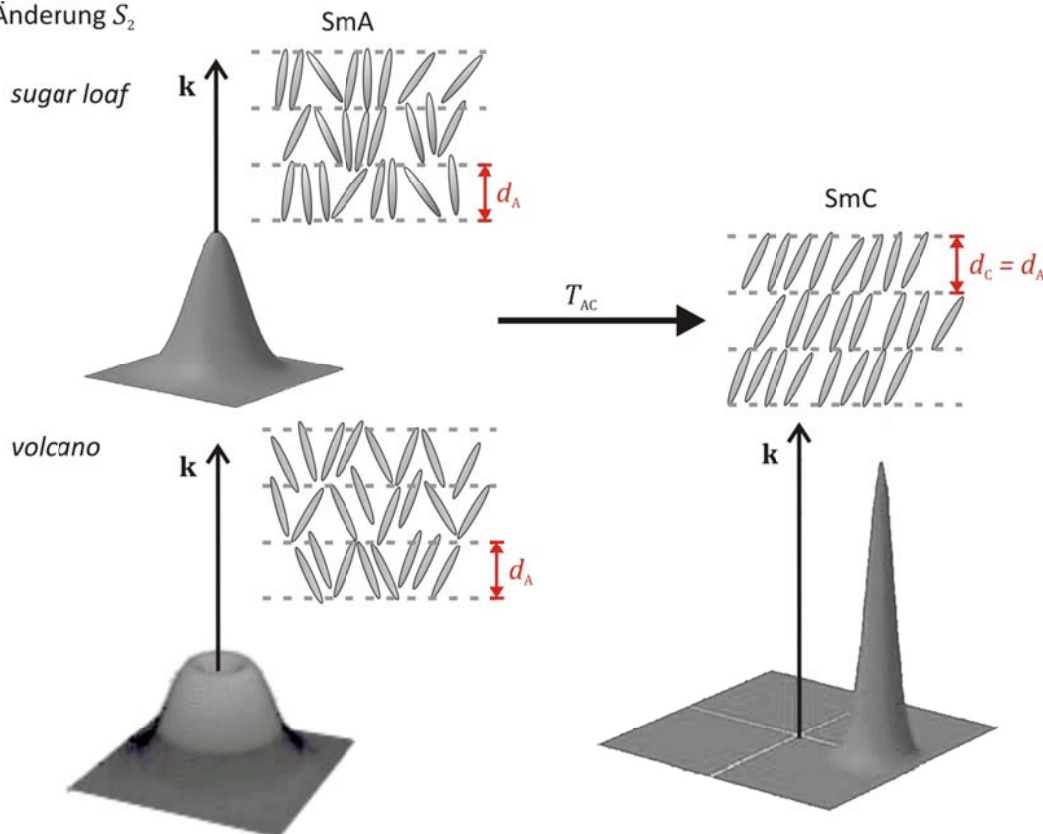
Wie bereits in Kapitel 1.1.3 erläutert, erfolgt beim *diffuse cone* Modell von de Vries der A-C-Phasenübergang nicht wie in konventionellen Flüssigkristallen als reiner Neigungsübergang bei gleichbleibender Orientierungsordnung sondern als Ordnungs-Unordnungsübergang. In Abbildung 32a ist solch ein Übergang schematisch anhand eines Ensembles stäbchenförmiger Moleküle und einer 3D-Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) dargestellt. Dabei sind für die SmA-Phase zwei Beispiele für eine Orientierungsverteilungsfunktion dargestellt – zum einen eine *sugar loaf*-Verteilung (aufgrund der Form eines Zuckerhuts) und zum anderen eine *volcano*-Verteilung (aufgrund der Form eines Vulkans) [52].^{III} Unabhängig von der Form der ODF ist dabei entscheidend, dass die Moleküle in der SmA-Phase bereits substantiell geneigt sind. Beim Übergang in die SmC-Phase erfährt die ODF eine deutliche Verschmälerung. Dabei unterscheidet sich die SmC-Phase von der SmA-Phase lediglich durch die langreichweitige Korrelation der molekularen Tiltrichtungen. Da sich in diesem Fall am A-C-Phasenübergang nur die langreichweitige Korrelation der Tiltrichtungen ändert, die molekularen Tiltwinkel dabei aber gleich bleiben, bedeutet das, dass auch die smektische Schichtdicke beider Phasen gleich ist.

Ein anderer Mechanismus für einen A-C-Phasenübergang ohne Schichtschumpfung ist in Abbildung 32b anhand einer idealisierten SmA- und SmC-Phase (mit $S_2 = 1$) schematisch dargestellt. Dieser Mechanismus wurde schon häufiger in Zusammenhang mit de Vries dis-

^{III} Eine detaillierte Analyse der ODF in Flüssigkristallen vom de Vries Typ wurde von Alberto Sanchez Castillo im Rahmen seiner Doktorarbeit (Polarized micro-Raman spectroscopy: A modern Technique to study the molecular orientational order of nematic and smectic liquid crystals, Verlag Dr. Hut, München, 2013) mittels polarisierter Raman-Spektroskopie durchgeführt.

kuert (siehe z. B. [30]). In diesem Modell wird der Schrumpfungseffekt des Tiltwinkels auf die Schichtdicke durch eine Zunahme der effektiven Moleküllänge L_{eff} kompensiert. Unter der effektiven Moleküllänge L_{eff} versteht man jene Moleküllänge, die bei perfekter Orientierungsordnung der Schichtdicke der SmA-Phase entspricht.^{IV} Dabei muss sich die effektive Moleküllänge signifikant am A-C-Phasenübergang ändern. Diese Änderung der effektiven Moleküllänge wurde z. B. durch eine unterschiedlich starke wechselseitige Verzahnung der Moleküle in smektischen Schichten erklärt [24].

a) Änderung S_2



b) Änderung L_{eff}

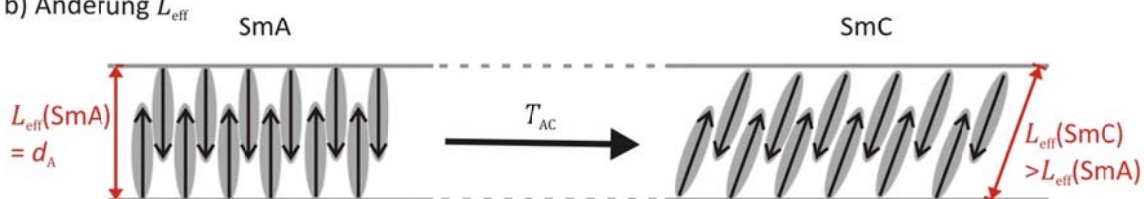


Abbildung 32: Modelle für den Mechanismus des A-C-Phasenübergangs ohne Schicht-schrumpfung: a) Ordnungs-Unordnungs A-C-Phasenübergang mit einer breiten Orientierungsverteilung und einer ODF in Form eines Zuckerhutes (*sugar loaf*) in der SmA-Phase und einer schmalen ODF in Form eines Vulkans (*volcano*) in der SmC-Phase [nach 52]; b) Änderung der effektiven Moleküllänge L_{eff} in idealisierten ($S_2 = 1$) partiellen Doppelschichten.

^{IV} In nanosegregierten Flüssigkristallen mit partiellen Doppelschichten wie in Abbildung 32b dargestellt, ist die effektive Moleküllänge etwas größer als die konformationelle Durchschnittslänge $\langle L \rangle$, dagegen gilt in Flüssigkristallen mit Monoschichten $L_{\text{eff}} = \langle L \rangle$.

Aktuelle Ergebnisse von Synchrotronmessungen an nanosegregierten Flüssigkristallen vom de Vries Typ ergaben beim A-C-Phasenübergang tatsächlich nur einen kleinen Anstieg des Orientierungsordnungsparameters [53]. In einem der untersuchten Homologen nahm dafür die effektive Moleküllänge insgesamt um 4 Å zu, was ca. 10 Prozent der Schichtdicke entspricht. Daher war hier die Annahme, dass in den untersuchten Flüssigkristallen die geringe Schichtschumpfung hauptsächlich von einer Zunahme der effektiven Länge herrührt.

5.2 Ergebnisse

Um den Mechanismus des A-C-Phasenübergangs in Flüssigkristallen vom de Vries-Typ zu klären, wurde zunächst ein quantitativer Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Moleküllänge, Tiltwinkel und Orientierungsordnungsparameter ermittelt. Anschließend wurde anhand zweier nanosegregierter Mesogene mit unterschiedlichen Kerngruppen **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** (siehe Kapitel 4) untersucht, ob der ausgeprägte de Vries Charakter in nanosegregierten Flüssigkristallen von einer Zunahme der effektiven Moleküllänge oder von einer Zunahme der Orientierungsordnung herrührt. Hierfür wurde simultan (aus denselben Röntgendiffraktogrammen) die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke, des Tiltwinkels und des Orientierungsordnungsparameters bestimmt. Aus diesen drei makroskopischen Größen wurde anschließend nicht nur die Temperaturabhängigkeit der effektiven Moleküllänge, sondern zudem die kritischen Tiltwinkelfluktuationen (Softmode) am A-C-Phasenübergang bestimmt.

5.2.1 Quantitativer Zusammenhang zwischen Schichtdicke , Moleküllänge, Tiltwinkel und Orientierungsordnungsparameter

Der makroskopische Tiltwinkel θ ist eine thermodynamische Größe, die sich aus dem linearen Mittelwert der molekularen Tiltwinkel α bezüglich der Schichtnormalen \mathbf{k} eines thermodynamischen Ensembles ergibt (Abbildung 33):

$$\theta = \langle \alpha \rangle. \quad (27)$$

Das bedeutet, dass makroskopisch der Tiltwinkel aufgrund der großen Teilchenzahl praktisch nicht fluktuiert – ausgenommen in der Nähe eines kritischen Punktes (z. B. A-C-Phasenübergang 2. Ordnung). Hier können kritische Fluktuationen des Tiltwinkels (sogenannte Softmode-Fluktuationen) auftreten [54, 55].

Der molekulare Tiltwinkel $\alpha(t)$ ist dagegen eine molekulare Größe, die um ihren linearen Mittelwert $\langle \alpha \rangle = \theta$ fluktuiert:

$$\alpha(t) = \langle \alpha \rangle + \delta\alpha(t) = \theta + \delta\alpha(t), \quad (28)$$

wobei die mittleren Fluktuationen $\langle \delta\alpha \rangle = 0$. In der SmA-Phase ist auch der lineare Mittelwert des molekularen Tiltwinkels $\langle \alpha \rangle = 0$, weshalb trotz Neigung der Moleküle makroskopisch kein Tiltwinkel zu beobachten ist. Jedoch zeichnen sich die molekularen Neigungsfluktuationen in der smektischen Schichtdicke ab. Sie sind ein Grund, warum die smektische Schichtdicke in der SmA-Phase nicht exakt der Moleküllänge L entspricht (siehe Kapitel 1.1.3). So ist die Schichtdicke d allgemein in smektischen Phasen durch den Mittelwert $\langle L \cos \alpha \rangle$ gegeben (Abbildung 33a). Unter der Annahme, dass es keine Korrelation zwischen Neigungswinkel und der Konformation der Moleküle gibt, gilt für die Schichtdicke:

$$d = L_{\text{eff}} \langle \cos \alpha \rangle, \quad (29)$$

wobei bei smektischen Monoschichten eine bestimmte konformationelle Durchschnittslänge die effektive Moleküllänge $L_{\text{eff}} = \langle L \rangle$ ergibt. Gleichung (28) in Gleichung (29) eingesetzt, ergibt dann:

$$d = L_{\text{eff}} \langle \cos(\theta + \delta\alpha) \rangle. \quad (30)$$

Mit $\langle \sin(\delta\alpha) \rangle = 0$ und der Reihenentwicklung $\langle \cos(\delta\alpha) \rangle = 1 - \frac{\langle (\delta\alpha)^2 \rangle}{2} + \dots$ ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{d}{L_{\text{eff}}} = \cos \theta \left(1 - \frac{\langle (\delta\alpha)^2 \rangle}{2} + \dots \right). \quad (31)$$

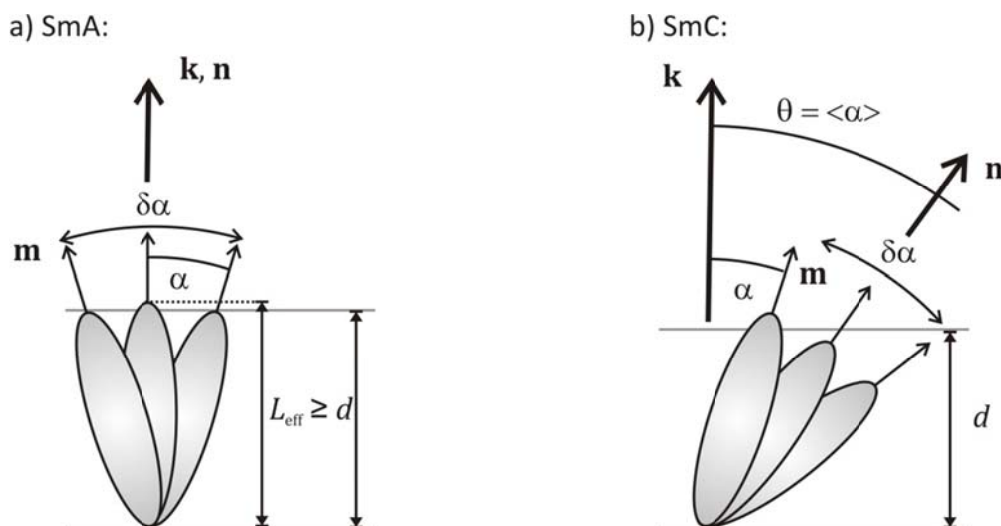


Abbildung 33: Schematische Darstellung der SmA (a) und der SmC-Phase (b). Die lange Achse \mathbf{m} des gestreckten Moleküls mit der effektiven Moleküllänge L_{eff} steht senkrecht zur Schichtnormalen \mathbf{k} und fluktuiert mit $\delta\alpha$ um den Direktor \mathbf{n} . In der SmC Phase ist \mathbf{n} um den Tiltwinkel θ (Mittelwert des molekularen Tiltwinkels α) bezüglich der Schichtnormalen \mathbf{k} geneigt; d bezeichnet die smektische Schichtdicke.

Mit der uniaxialen Näherung $\langle(\delta\alpha)^2\rangle = \langle\beta^2\rangle$ [56], Gleichung (26) und $\langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \approx 2 - 3\langle\beta^2\rangle$ kann $\langle(\delta\alpha)^2\rangle$ direkt mit der folgenden resultierenden Gleichung:^v

$$\langle(\delta\alpha)^2\rangle = \langle\beta^2\rangle \approx \frac{2(1 - S_2)}{3} \quad (32)$$

und damit mit Hilfe der messbare Größe S_2 berechnet werden.

Setzt man nun Gleichung (32) in Gleichung (31) ein, so erhält man schließlich den quantitativen Zusammenhang zwischen smektischer Schichtdicke d , effektiver Moleküllänge L_{eff} , Tiltwinkel θ und Orientierungsordnungsparameter S_2 :

$$d(T) = \frac{1}{3} L_{\text{eff}} (S_2(T) + 2) \cos \theta(T). \quad (33)$$

Diese Gleichung zeigt, dass sowohl ein Anstieg von S_2 als auch eine Zunahme der effektiven Moleküllänge den Schrumpfungseffekt des zunehmenden Direktorneigungswinkel auf die Schichtdicke kompensieren kann.

Mittels 2D Röntgendiffraktogrammen smektischer Monodomänen konnten die Temperaturabhängigkeit sowohl von der smektischen Schichtdicke d , als auch von dem Tiltwinkel θ und dem Orientierungsordnungsparameter S_2 simultan bestimmt werden. Im folgenden Abschnitt sind exemplarisch für zwei nanosegregierende Flüssigkristalle vom de Vries-Typ die Ergebnisse dargestellt.

5.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchungen zum Mechanismus des de Vries-Phasenübergangs wurden Röntgenweitwinkelmessungen an orientierten Monodomänen von **Si2PhPC7Cl** und **Si-PhPzC7Cl** (siehe Kapitel 4, Abbildung 27) durchgeführt. Die Synthese dieser Mesogene folgte aus einem rationalen Design, welches im Kapitel 0 näher erläutert wird.

Abbildung 34 zeigt, repräsentativ für die nanosegregierten Flüssigkristalle mit terminaler Siloxangruppe, jeweils ein Beugungsbild der SmA- und der SmC-Phase des Flüssigkristalls **Si2PhPC7Cl**. Im Kleinwinkelbereich sind in der SmA-Phase intensive Bragg Peaks erster und zweiter Beugungsordnung – in der SmC Phase bis zur dritten Beugungsordnung – zu erkennen, was auf eine hohe smektische Ordnung schließen lässt. Die Maxima in azimuthaler Richtung χ der zwei Schichtreflexe erscheinen dabei nicht in Magnetfeldrichtung **B**, was bedeutet, dass die Schichtnormale **k** und damit auch der Direktor **n** nicht entlang **B** orientiert sind (Abbildung 34a, siehe auch Kapitel 3.4.3, Abbildung 25c). Im Weitwinkelbereich zeigen

^v In [56] findet man eine ausführliche mathematische Herleitung, dass für den Fall einer uniaxialen ODF um den Direktor **n** gilt: $\langle(\delta\alpha)^2\rangle = \langle\beta^2\rangle$.

sich zwei diffuse Peaks, wobei einer von den Kohlenwasserstoffanteilen und der andere von den nanosegregierten Siloxananteilen herrührt.

Abbildung 35 verdeutlicht anhand von 3D-Diagrammen die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitätsprofile I_{exp} entlang des Beugungswinkels ϑ jeweils im Klein- und Weitwinkelbereich der Messung von **Si2PhPC7Cl**. Es zeigt sich am Verlauf der maximalen Streuintensität über den Beugungswinkel $I_{\text{exp}}(2\vartheta)$ im Kleinwinkelbereich die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke. Im Weitwinkelbereich sind aufgrund der Nanosegregation der zwei verschiedenen Molekülsegmente – der Siloxan- und Kohlenwasserstoffanteile – zwei Maxima zu erkennen (Abbildung 35b). Diese zeigen kaum eine Temperaturabhängigkeit.

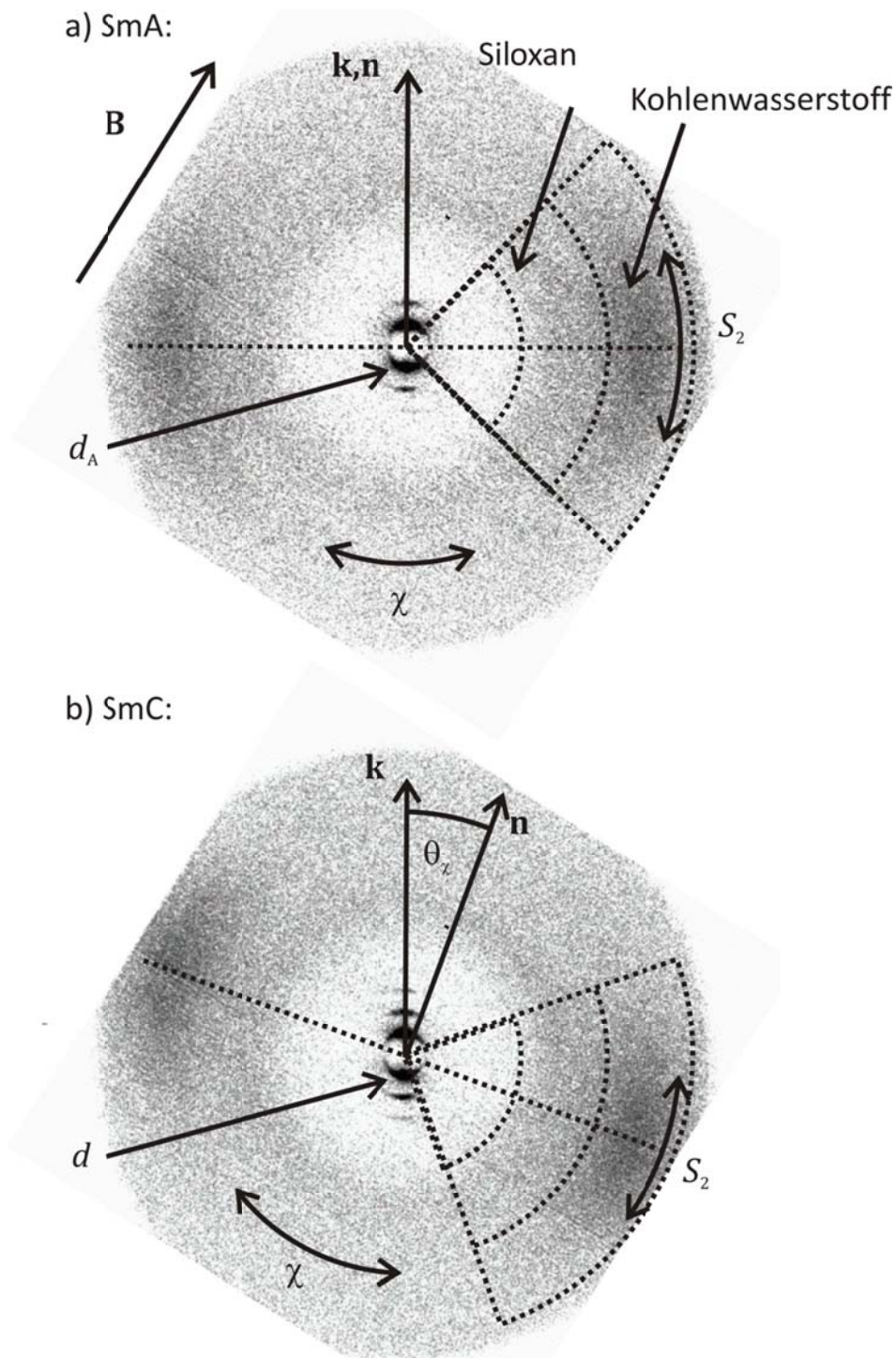
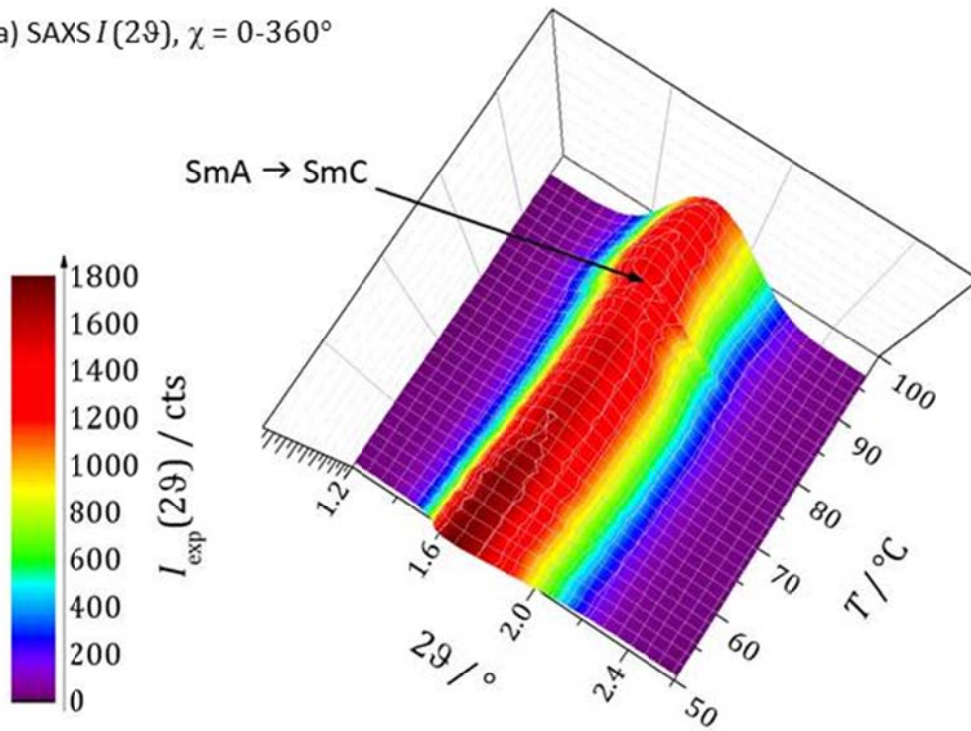


Abbildung 34: Exemplarisches Röntgenbeugungsbild einer SmA (96°C) (a) und einer SmC-Monodomäne (58°C) (b) des Flüssigkristalls **Si2PhPC7Cl**. Die Orientierung der Schichtnormale \mathbf{k} ist durch die Maxima in χ -Richtung der Schichtreflexe, die des Direktors \mathbf{n} ist durch die Senkrechte (gepunkteten Linie) durch die Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung in χ -Richtung gegeben, aus deren Verteilung sich der Orientierungsparameter S_2 bestimmen lässt. Das Magnetfeld \mathbf{B} hat in der SmA-Phase keinen Einfluss auf die Orientierung von \mathbf{n} . In der SmC-Phase verschieben sich die Maxima des Weitwinkelreflexes und \mathbf{n} und \mathbf{k} schließen den Tiltwinkel θ_χ ein.

a) SAXS $I(2\theta)$, $\chi = 0-360^\circ$



b) WAXS $I(2\theta)$, $\chi = 0-360^\circ$

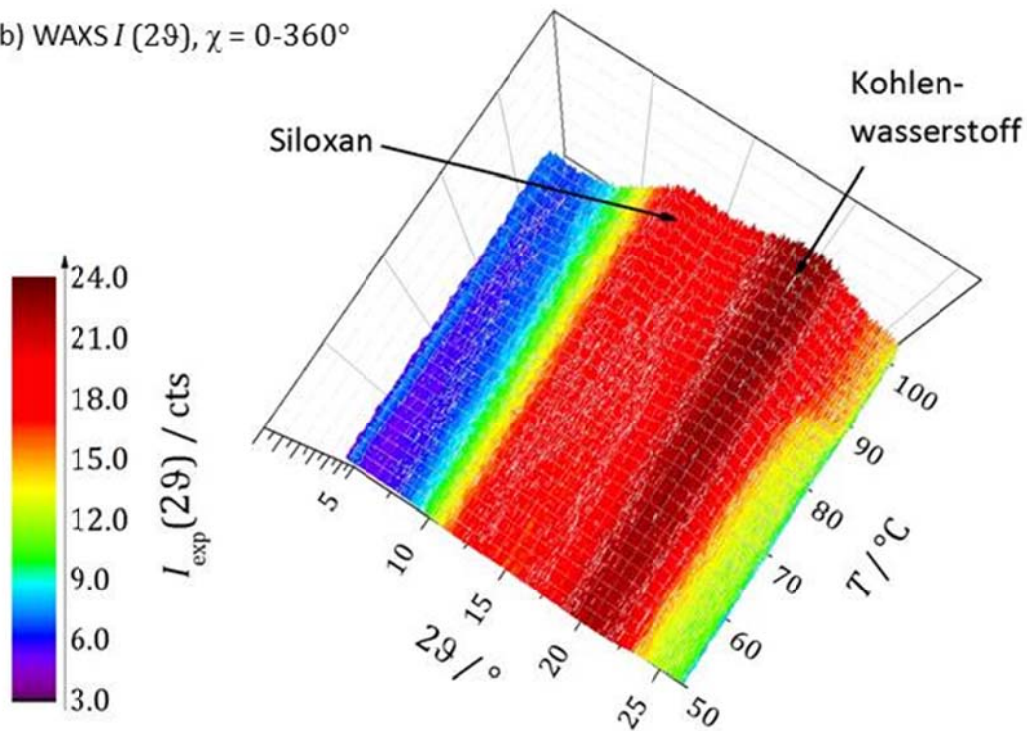


Abbildung 35: 3D-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Streuintensitätsprofile von **Si2PhPC7Cl** a) $I(2\theta)$ im Kleinwinkelbereich, b) $I(2\theta)$ im Weitwinkelbereich. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die Tendenz zur Nanosegregation bei Flüssigkristallen mit einer Trisiloxanendgruppe kann auf zwei Einflüsse zurückgeführt werden [57]:

1. die polare Struktur der Si-O-Kette und
2. die starke Verknäulung der ohnehin schon sehr voluminösen Siloxan-Einheiten (siehe auch Kapitel 4, Abbildung 28).

Dadurch, dass das große Volumen und die Tendenz zur Knäulung im Kontrast zur gestreckten Gestalt und zum geringeren Platzbedarf des Restmoleküls stehen, ist eine Separation begünstigt. Es bildet sich ein sogenanntes virtuelles Siloxanrückrat (siehe Kapitel 1.1.1). In Abbildung 36 ist dies exemplarisch anhand der Intensitätsprofile verschiedener Ausschnitte des Röntgenbeugungsbildes von **Si2PhPC7Cl** in der SmC-Phase veranschaulicht. Das erste Maxima im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms bei ca. $2\vartheta = 13.2^\circ$ entspricht dem mittleren Abstand der Siloxan-Einheiten von 6.9 \AA und das zweite bei $2\vartheta = 20.3^\circ$ dem mittleren Abstand der Alkylsegmente von 4.6 \AA (siehe Abbildung 36a).

Der Weitwinkelreflex der Siloxansegmente zeigt im 2D-Röntgendiffraktogramm im Gegensatz zu dem Weitwinkelreflex des Alkylanteils kaum eine Vorzugsrichtung und erscheint als ein geschlossener Beugungsring. Dieser weist entlang der orientierten smektischen Schichten (Ausschnitt A, Abbildung 36b) nahezu die gleiche Intensität auf wie senkrecht zu den Schichten (Ausschnitt B, Abbildung 36c). Dies wird auch bei näherer Betrachtung der Intensitätsprofile in radialer Richtung $I(\chi)$ der beiden Weitwinkelreflexe in Abbildung 37 deutlich. Weder in der SmA-Phase (Abbildung 37a), noch in der SmC-Phase (Abbildung 37b) zeigt dieses Intensitätsprofil $I(\chi)$ des inneren Weitwinkelreflexes (Siloxananteil, blau, $2\vartheta = 10^\circ - 15^\circ$) ein deutliches Maximum. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass die Siloxangruppen zwischen den Mesogenschichten eine praktische isotrope Flüssigkeitsschicht bilden.

Das Maximum des Intensitätsprofil $I_{\text{exp}}(\chi)$ verschiebt sich dabei von der SmA- in die SmC-Phase um den Tiltwinkel (Abbildung 37b). In Abbildung 38 ist dies nochmal anhand von 3D-Diagrammen der Streuintensitätsprofile $I_{\text{exp}}(\chi)$ in azimuthaler Richtung temperaturabhängig jeweils im Klein- und Weitwinkelbereich der Messung von **Si2PhPC7Cl** verdeutlicht. Im Kleinwinkelbereich (Integrationsgrenzen des Beugungswinkels $\vartheta = 1-3$) zeigt sich, dass die Orientierung der Schichten über den kompletten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt (Abbildung 38a). Die Maxima der diffusen Weitwinkelreflexe in azimuthaler Richtung (Integrationsgrenzen des Beugungswinkels $\vartheta = 15^\circ - 22.5^\circ$), stehen in der SmA-Phase senkrecht zu den Maxima der Schichtreflexe. Beim Übergang in die SmC-Phase verschieben sich die Maxima entlang χ um den Direktorneigungswinkel θ_χ (Abbildung 38b). Somit kann aus der radialen Verschiebung des Weitwinkelreflexes direkt der Direktorneigungswinkel θ_χ und simultan dazu - aus derselben Röntgenaufnahme - aus den Kleinwinkelreflexen die smektische Schichtdicke bestimmt werden.

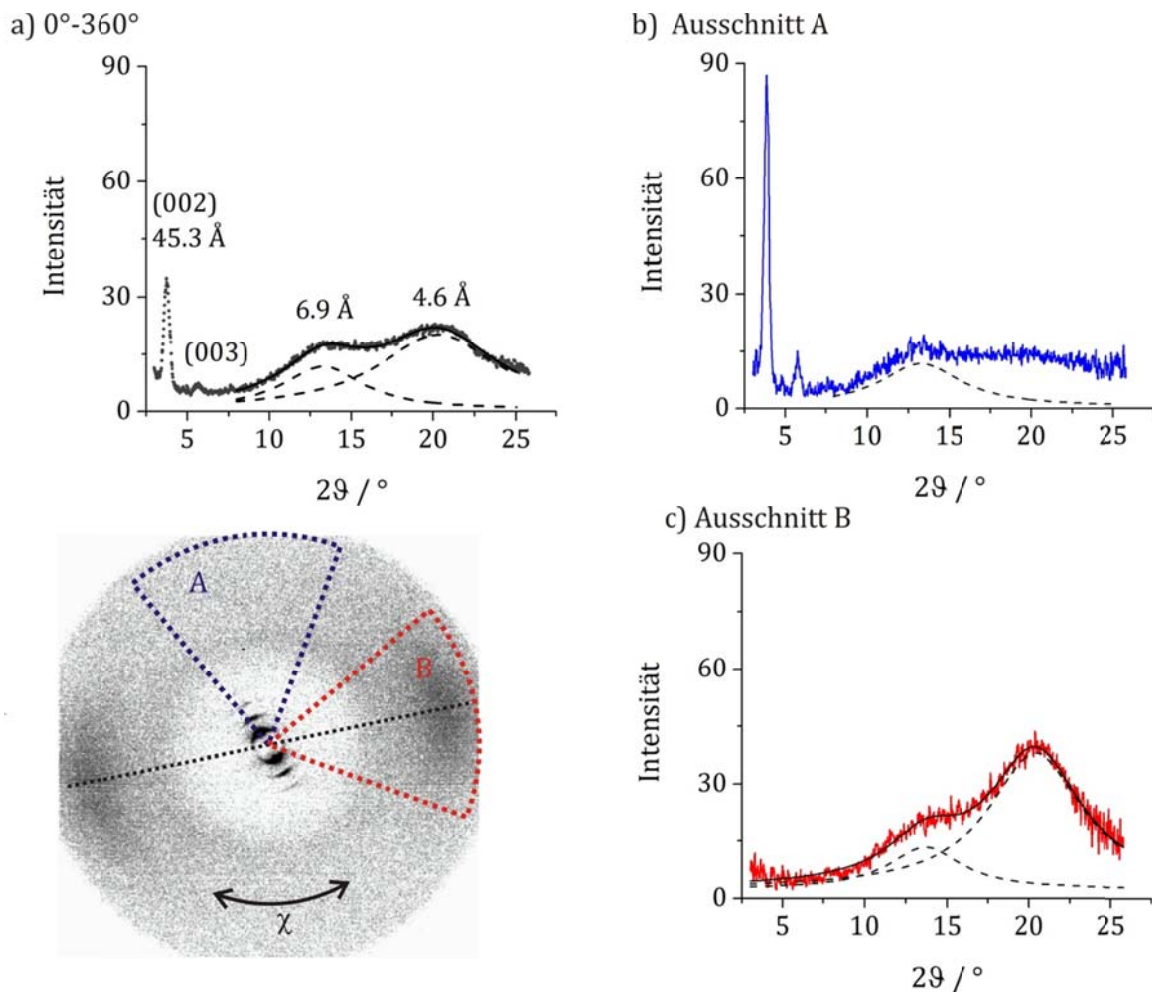


Abbildung 36: Röntgenbeugungsbildes von **Si2PhPC7Cl** in der SmC-Phase bei 58°C und die daraus ermittelten Intensitätsprofile $I(2\vartheta)$: a) das komplett integrierte Röntgenbild, b) die Integration des Ausschnitts A (blau) und c) des Ausschnitts B (rot).

Zudem kann aus dem Profil des diffusen Weitwinkelreflexes der Orientierungsordnungsparameters S_2 ermittelt werden. Zunächst ist in Abbildung 39 die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels und des Orientierungsordnungsparameter jeweils für den Siloxananteil (Integrationsbereich $2\vartheta = 10^\circ\text{-}15^\circ$), den Alkylanteil (Integrationsbereich $2\vartheta = 10^\circ\text{-}22.5^\circ$) und das gesamte Molekül (Integrationsbereich $2\vartheta = 10^\circ\text{-}25^\circ$) dargestellt. Die Werte für den Orientierungsordnungsparameter S_2 des Siloxananteils sind wie erwartet deutlich kleiner als für das Gesamtmolekül und steigen nur sehr wenig mit abnehmender Temperatur an. Dagegen unterscheiden sich die Werte des Alkylanteils des Gesamtmoleküls sowohl bei S_2 als auch beim Tiltwinkel θ kaum. Der Orientierungsordnungsparameter zeigt dabei, sowohl für den Alkylanteil als auch für das Gesamtmolekül einen deutlichen Anstieg am A-C-Phasenübergang.

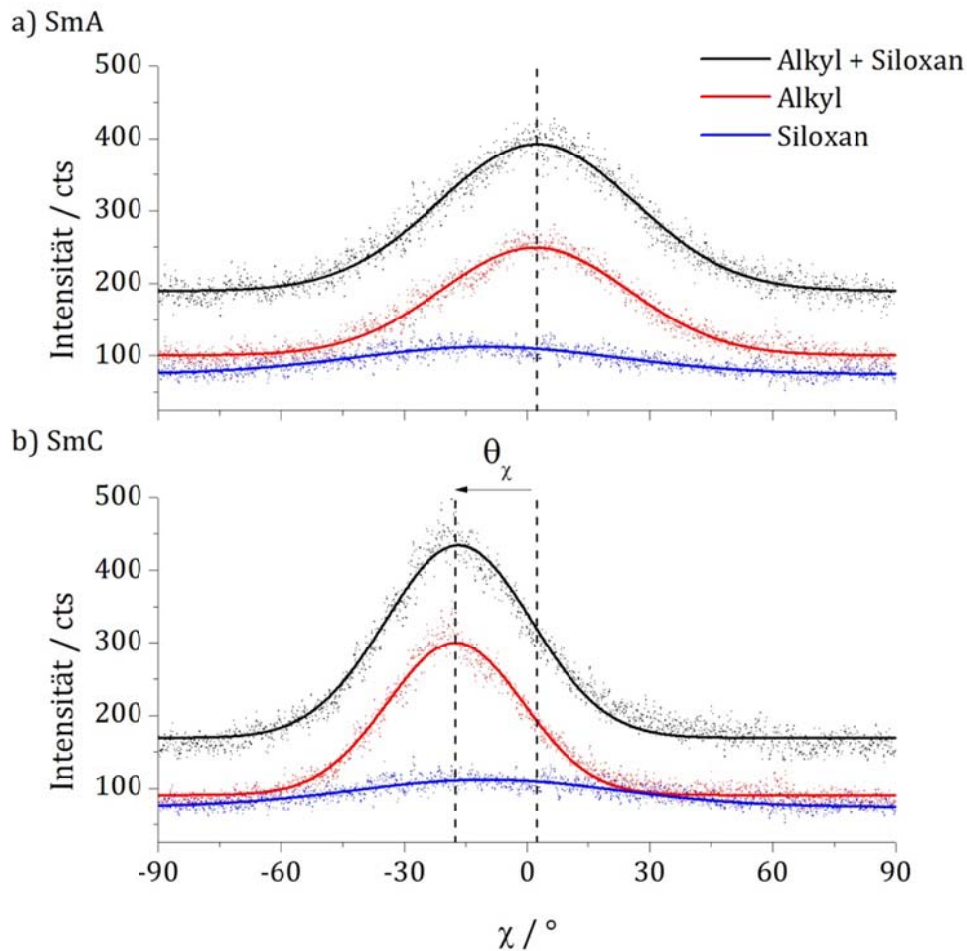
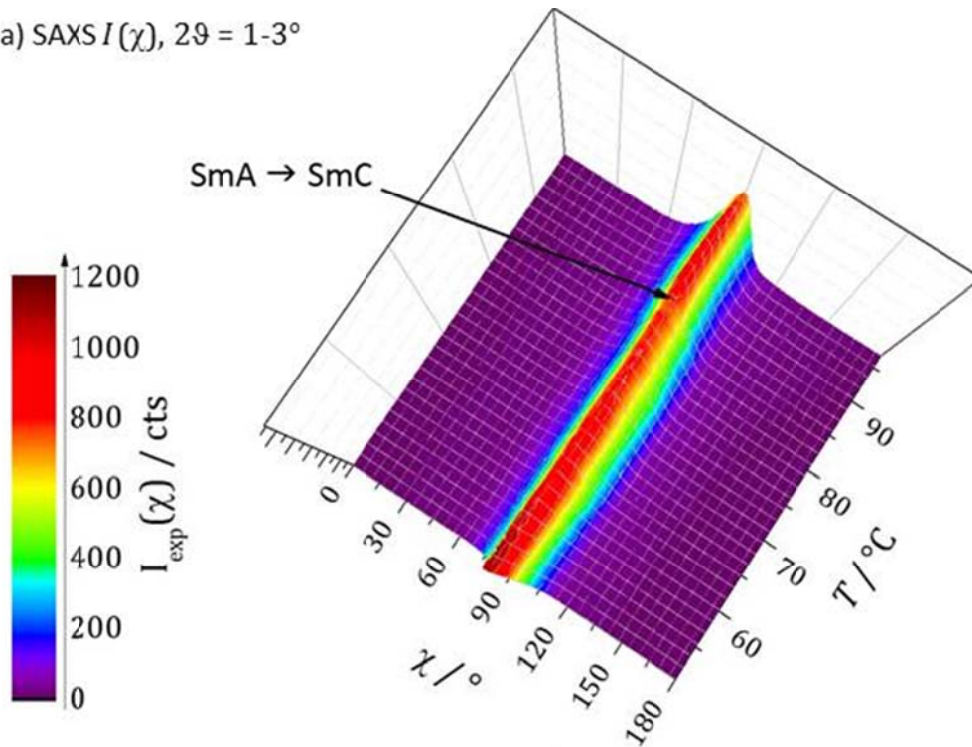


Abbildung 37: Exemplarische Intensitätsprofile des gesamten Weitwinkelreflexes (schwarz, $2\theta = 10^\circ\text{-}25^\circ$), des jeweiligen Alkylanteils (rot, $2\theta = 10^\circ\text{-}22.5^\circ$) und des Siloxananteils (blau, $2\theta = 10^\circ\text{-}15^\circ$) der SmA-Phase bei 96.7 °C (a) und der SmC Phase bei 50.64°C. Das Maximum des Intensitätsprofils verschiebt sich von SmA nach SmC um den Tiltwinkel θ_χ .

Da zur Klärung des Mechanismus des A-C-Phasenübergangs der Einfluss von θ und S_2 auf die smektische Schichtdicke von Bedeutung ist und die smektische Schichtdicke über die gesamten Moleküle und damit auch über alle Molekülsegmente mittelt, werden für die weitere Analyse nur noch die Daten für das gesamte Molekül betrachtet. Abbildung 40 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels θ_χ , der Schichtdicke d und des Orientierungsordnungsparameters S_2 für **Si2PhPC7Cl** (volle Symbole) und **SiPhPzC7Cl** (offene Symbole). Beide Mesogene weisen in der SmC-Phase einen maximalen Tiltwinkel von ca. 20° auf. Obwohl die Moleküllänge bei beiden Mesogenen in etwa gleich groß ist ($L(\text{Si2PhPC7Cl}) = 42.2 \text{ \AA}$, $L(\text{SiPhPzC7Cl}) = 42.0 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4), ist die smektische Schichtdicke von **SiPhPzC7Cl** ca. 2 \AA kleiner als bei **SiPhPzC7Cl**. Jedoch ist auch der Orientierungsordnungsparameter des Pyridazins **SiPhPzC7Cl** kleiner als der des Pyridins **Si2PhPC7Cl**, was qualitativ die geringere smektische Schichtdicke erklärt. Im Folgenden wird der Mechanismus des A-C-Phasenübergangs anhand dieser Ergebnisse erklärt.

a) SAXS $I(\chi)$, $2\vartheta = 1-3^\circ$



b) WAXS $I(\chi)$, $2\vartheta = 15-22.5^\circ$

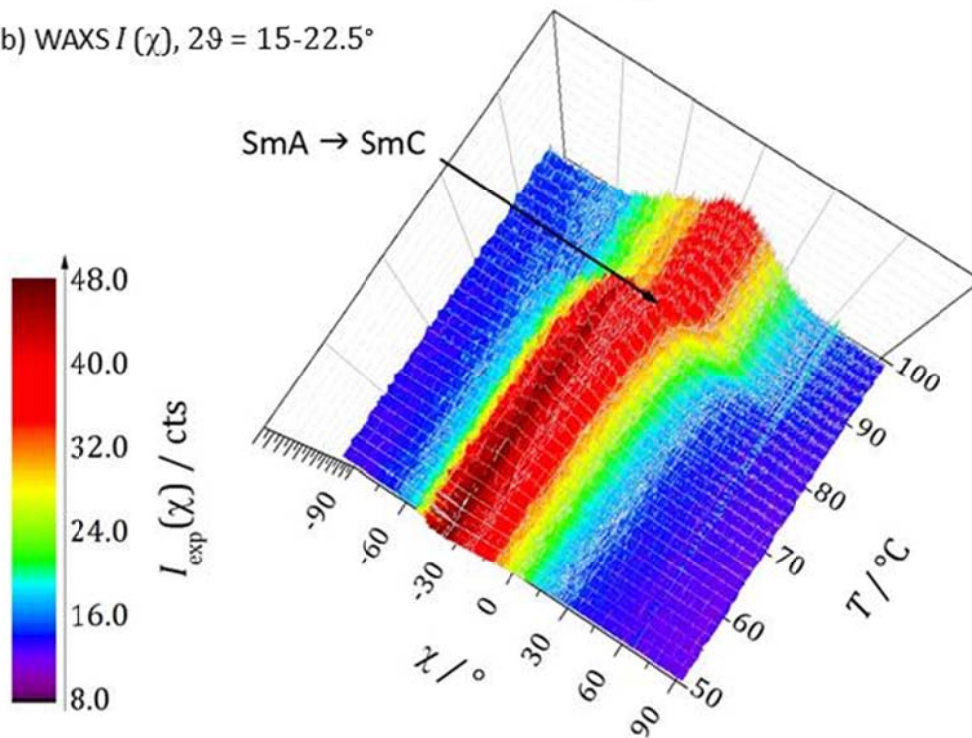


Abbildung 38: 3D-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Streuintensitätsprofile $I_{\text{exp}}(\chi)$ in **Si2PhPC7Cl** a) im Kleinwinkelbereich zwischen $2\vartheta = 1-3^\circ$ und b) im Weitwinkelbereich zwischen $2\vartheta = 15-22.5^\circ$. Weitere Erläuterungen siehe Text.

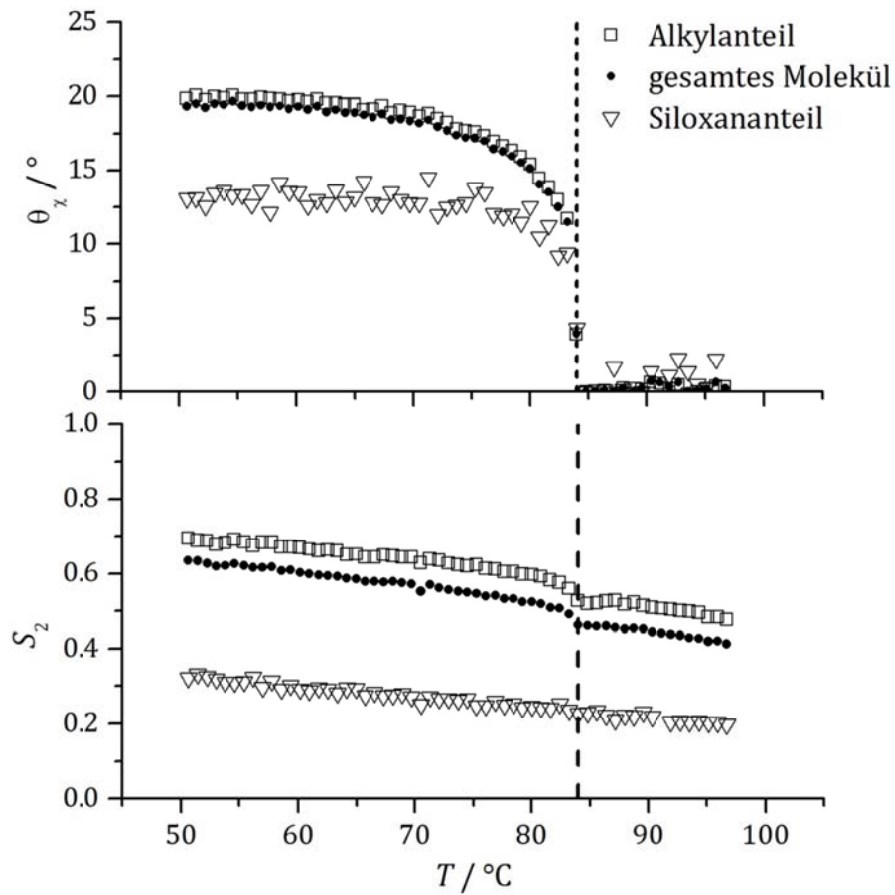


Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels θ_χ und des Orientierungsordnungsparameters S_2 berechnet jeweils aus dem Intensitätsprofil $I(\chi)$ des Weitwinkelreflexes des Siloxananteils (offene Dreiecke), des Alkylanteils (offene Quadrate) und des gesamten Moleküls (geschlossene Kreise).

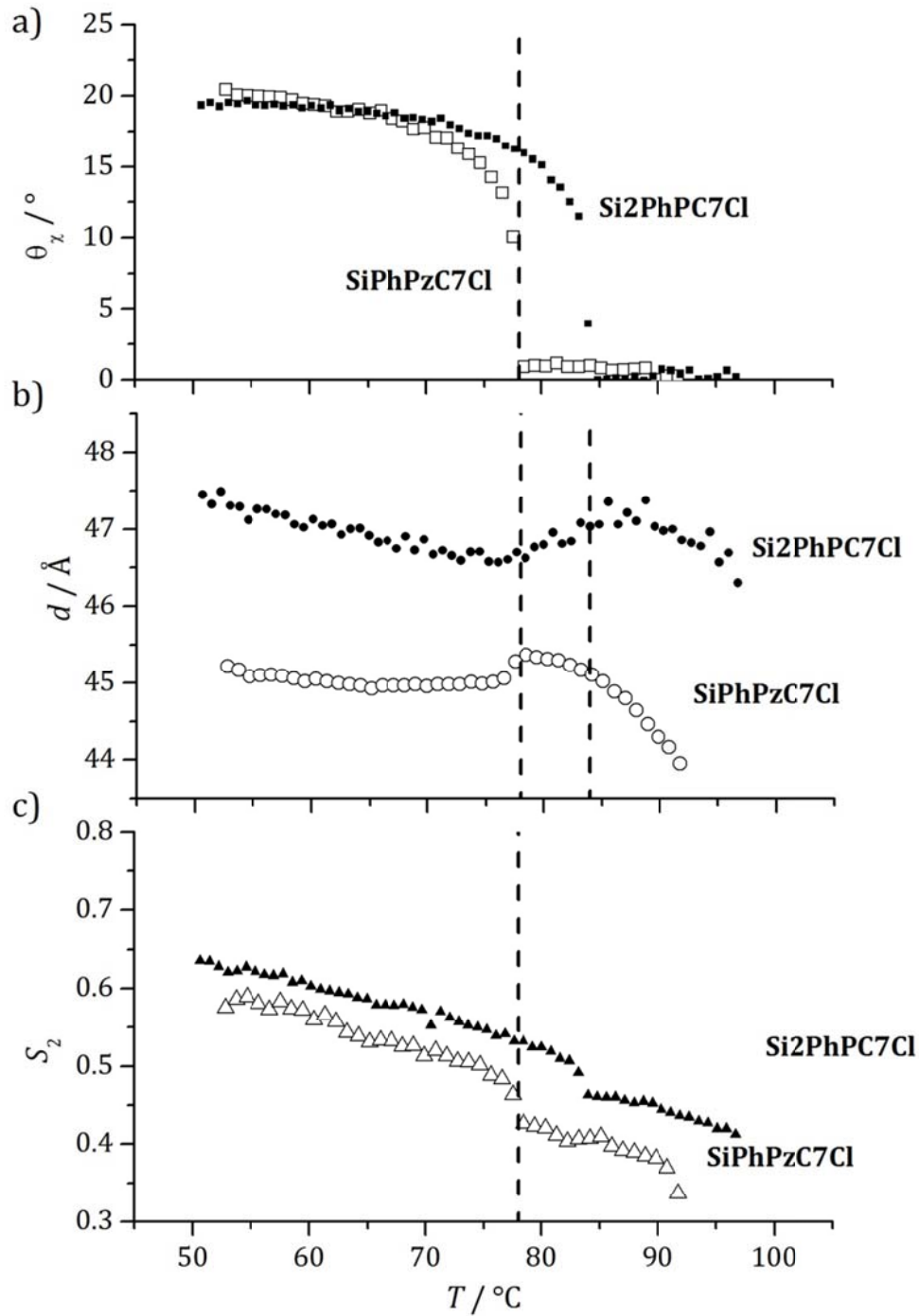


Abbildung 40: Ergebnisse der Analyse der 2D-Röntgenbilder von smektischen Monodomänen der beiden Flüssigkristalle **Si₂PhPC7Cl** (ausgefüllte Symbole) und **SiPhPzC7Cl** (offene Symbole): Temperaturabhängigkeit des Direktorneigungswinkel θ_χ (a), der smektischen Schichtdicke d (b) und des Orientierungsordnungsparameters S_2 jeweils bezogen auf das komplette Mesogen.

5.3 Schlussfolgerungen zum Mechanismus des A-C-Phasenübergangs

Ein quantitativer Zusammenhang zwischen smektischer Schichtdicke d , effektiver Moleküllänge L_{eff} , Tiltwinkel θ und dem Orientierungsordnungsparameter S_2 ist durch folgende Gleichung gegeben (siehe Kapitel 5.2.1):

$$d(T) = \frac{1}{3} L_{\text{eff}} (S_2(T) + 2) \cos \theta(T). \quad (33)$$

Für **Si2PhPC7Cl** ist in Abbildung 41a) der Zusammenhang von d , L_{eff} , θ und S_2 anhand der experimentellen Daten verdeutlicht: Im Grenzfall eines regulären A-C-Phasenübergangs wird angenommen, dass der Orientierungsordnungsparameter S_2 konstant ist und seinen Wert am Phasenübergang beibehält. Setzt man $L_{\text{eff}} = 56.2 \text{ \AA}$, $S_2(T) = 0.46 = \text{konstant}$ und die Messwerte $\theta(T)$ in Gleichung (33) ein, so erhält man den Grenzfall eines regulären A-C-Phasenübergangs (offene grüne Quadrate in Abbildung 41a) mit einer substantiellen Schichtschumpfung. Betrachtet man dagegen den anderen Grenzfall eines konstanten Tiltwinkels $\theta(T) = 0$ und setzt die Messwerte für den Orientierungsordnungsparameter $S_2(T)$ ein, so erhält man die oberen blauen Werte für $d(T)$ (offene Dreiecke in Abbildung 41a) welche eine Ausdehnung der Schichtdicke widerspiegeln. Ausdehnung und Schumpfung kompensieren sich nahezu in den mittleren Werten für $d(T)$ (offene Kreise in Abbildung 41a), die man durch Einsetzen der gemessenen Werte für $\theta(T)$ und $S_2(T)$ in Gleichung (33) erhält. Diese Werte stimmen exakt mit den experimentellen Werte für $d(T)$ überein (schwarze Punkte in Abbildung 41a). Die nahezu konstante Schichtdicke in **Si2PhPC7Cl** rührt somit daher, dass die vom Tiltwinkel erwartete Schichtschumpfung durch einen Anstieg von S_2 kompensiert wird.

Dieses wichtige Ergebnis beruht auf der Annahme dass die effektive Moleküllänge L_{eff} konstant ist. Um dies zu zeigen wurde $L_{\text{eff}}(T)$ mit Gleichung (33) und den Messwerten für $d(T)$, $\theta(T)$ und $S_2(T)$ zurückgerechnet. Mit Abbildung 41b wird damit ersichtlich, dass es kein Anzeichen für eine Temperaturabhängigkeit von L_{eff} gibt, wie es von Kumar *et al.* in [53] für ähnliche Mesogene beobachtet wurde. Die effektive Moleküllänge $L_{\text{eff}} = 57.5 \text{ \AA}$ ist dabei etwas länger als die Länge des Moleküls $L = 42.2 \text{ \AA}$, wie es für partielle Doppelschichten zu erwarten ist (siehe Kapitel 4, Abbildung 28).

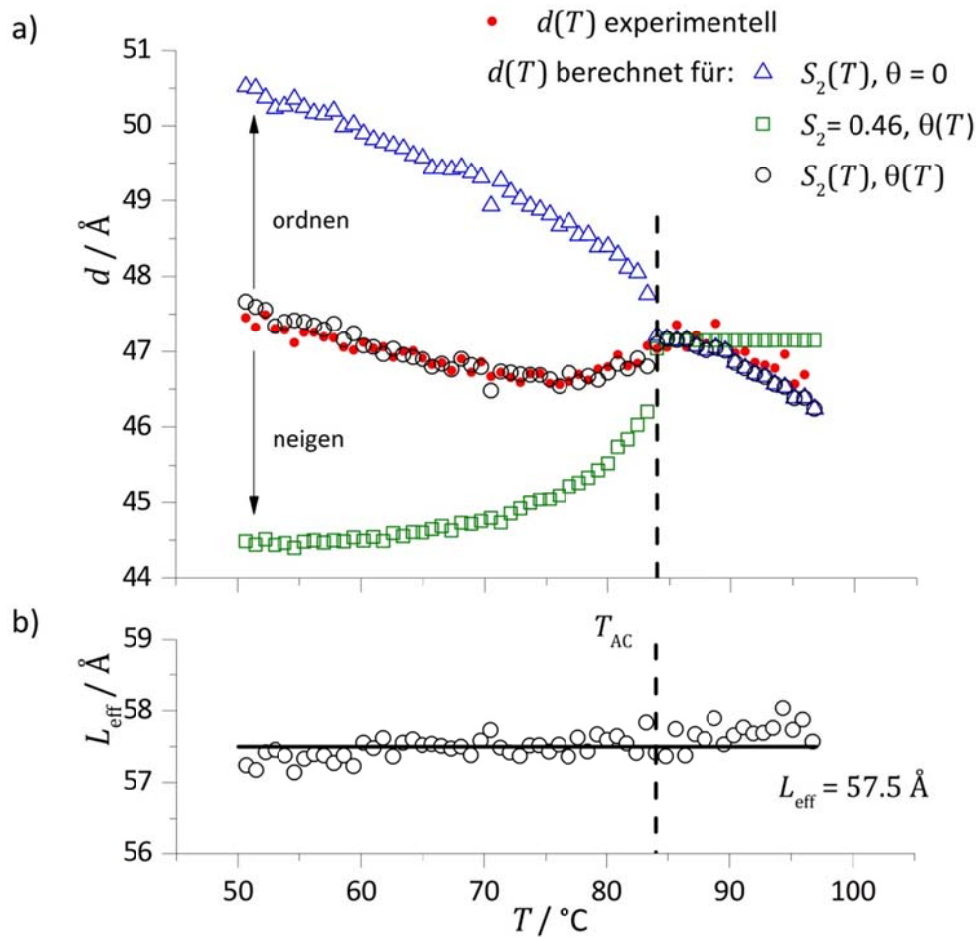


Abbildung 41: a) Gegensätzliche Effekte der Neigung und der Ordnung der Moleküle auf die Schichtdicke d von **Si2PhPC7Cl**. b) Effektive Moleküllänge L_{eff} von **Si2PhPC7Cl** berechnet aus Gleichung (33) mit den experimentellen Daten von d , θ_x und S_2 .

Es konnte damit gezeigt werden, dass beides, sowohl die Größenordnung als auch die Temperaturabhängigkeit des Orientierungsordnungsparameters essentiell für das Verständnis der geringen Schichtschumpfung in **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** ist. Damit liefert dieser Teil der Arbeit unter anderem vollste experimentelle Bestätigung für aktuelle theoretische Modelle [58, 59].

Diese neuen Erkenntnisse zum Mechanismus des A-C-Phasenübergangs vom de Vries-Typ sind u. a. bedeutend für die rationale Synthese von de Vries Materialien. Da die Voraussetzung für den erhaltenen Mechanismus ein substantieller Anstieg des Orientierungsordnungsparameters ist, muss S_2 in der SmA-Phase nahe des Übergangs in die SmC-Phase sehr viel kleiner als die typischen Werte für konventionelle Flüssigkristalle von $0.7 - 0.8$ sein. SmA-Phasen mit kleinem S_2 ($S_2 \sim 0.5$) können unter anderem durch nanosegregierende Strukturelemente wie beispielsweise Siloxanendgruppen generiert werden. In diesen Flüssigkristallen ist die starke Tendenz zur Segregation der Hauptgrund für die Schichtbildung (siehe Kapitel 1.1.1.). Die Orientierungsordnung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, was sich in einem anormal kleinen Orientierungsordnungsparameter widerspiegelt. Ein

weiterer Ansatz für eine rationale Synthesestrategie ist z. B. das Mischen von SmA-fördernden und SmC-fördernden Strukturelemente in einem Mesogen. Untersuchungen zu diesen beiden Ansätzen eines rationalen Design von Flüssigkristallen vom de Vries-Typ sind in Kapitel 0 dargestellt. Zuvor ist im folgenden Abschnitt mit der Berechnung der molekularen Tiltwinkelfluktuationen ein wichtiges sekundäres Ergebnis dargestellt, welches sich aus dem quantitativen Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Moleküllänge und Tiltwinkel ergab.

5.4 Berechnung der molekularen Tiltwinkelfluktuationen $\delta\alpha_{\text{rms}}$

Da es hier gelungen ist sowohl den Tiltwinkel als auch die Schichtdicken simultan aus demselben Röntgenexperiment zu bestimmen, ist es nun möglich die kritischen Tiltwinkelfluktuationen (Softmode) am A-C-Phasenübergang zu quantifizieren. Die Tiltwinkelfluktuationen können prinzipiell aus dem quadratischen Mittelwert $\langle\alpha^2\rangle$ und dem linearen Mittelwert $\langle\alpha\rangle$ des molekularen Tiltwinkels bestimmt werden. Dies gelingt allerdings nur dann, wenn sich beide Mittelwerte auf dieselbe molekulare Achse (Trägheitsachse) beziehen. Der Tiltwinkel $\theta_\chi(T)$ ist dabei der lineare Mittelwert $\langle\alpha\rangle$ und der quadratische Mittelwert $\langle\alpha^2\rangle$ kann aus der Schichtdicke $d(T)$ extrahiert werden.

Nimmt man nun einen konstanten Wert für L_{eff} von 56.2 Å bzw. 55.4 Å für **Si2PhPC7Cl** bzw. **SiPhPzC7Cl** an, so kann die Amplitude des quadratischen Mittelwerts $\delta\alpha_{\text{rms}} = \sqrt{\langle(\delta\alpha)^2\rangle}$ der molekularen Tiltwinkelfluktuationen aus den experimentellen Werten d und θ und mit Hilfe von Gleichung (31) berechnet werden:

$$\delta\alpha_{\text{rms}} \approx \sqrt{2 \left(1 - \frac{d}{L_{\text{eff}} \cos \theta_\chi}\right)}. \quad (34)$$

Die Ergebnisse von $\delta\alpha_{\text{rms}}$ sind in Abbildung 42a) für **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Diese Ergebnisse sind in folgenden Punkten bemerkenswert:

1. Die molekularen Fluktuationen sind erstaunlich hoch ($\delta\alpha_{\text{rms}} \approx 25\text{...}35^\circ$) und sogar höher als der makroskopische Tiltwinkel ($\approx 0\text{...}20^\circ$).
2. Die Fluktuationsamplitude ist sehr stark temperaturabhängig, was darauf zurückzuführen ist, dass der Phasenübergang substanziell an eine Verringerung der Tiltfluktuationen gekoppelt ist. Dies scheint essentiell für die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke zu sein (siehe Schlussfolgerungen in Kapitel 5.3).
3. Die Gesamtfluktuationen $\delta\alpha_{\text{rms}}(T)$ bestehen aus zwei Anteilen: ein großer kontinuierlicher Anteil, welcher von der nicht perfekten Orientierungsordnung (nematische Fluktuationen) herrührt und eine zusätzliche λ -förmige Anomalie am A-C-

Phasenübergang (kritische Tiltwinkelfluktuationen). Da die Orientierungsordnung an der oberen Stabilitätsgrenze T^* eines hypothetischen nematisch-isotrop-Phasenübergangs startet, ist der stetige Anteil durch Gleichung (32) beschrieben, wenn man das Exponentialgesetz $S_2 = (1 - T/T^*)^{1-\gamma}$ [60] mit dem Exponenten $\gamma \leq 1$ und $T \leq T^*$ einsetzt (durchgezogene Linie in Abbildung 42a). Der singuläre Anteil $\delta\alpha'_{\text{rms}}(T)$ ist in Abbildung 42b) dargestellt. Dieser erinnert sehr stark an eine typische Soft-Mode Fluktuation [54, 55] eines A-C-Phasenübergangs. Diese λ -förmige Anomalie kann mit Hilfe eines Curie-Weiss-artigen-Gesetzes $\delta\alpha'_{\text{rms}}(T) \propto (T - T_c)^{-1}$ beschrieben werden (durchgezogene Linie Abbildung 42b), mit $T_{\text{AC}} - T_c = 2.2$ K und 2.7 K für **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl**, wobei T_{AC} die A-C-Phasenübergangstemperatur und T_c die obere Stabilitätsgrenze ist. Dies steht im Einklang mit einem A-C-Phasenübergang schwach erster Ordnung und bestätigt damit die Ergebnisse von DSC-Messungen der Arbeitsgruppe von Robert Lemieux [31].

In chiralen Flüssigkristallen sind diese kritischen Tiltwinkelfluktuationen an die lokalen Fluktuationen der elektrischen Polarisation gekoppelt und führen zu einem feldinduzierten Tiltwinkel in der SmA-Phase – der sogenannte elektrokliner Effekt. Dieser Effekt kann somit leicht in chiralen smektischen Flüssigkristallen untersucht werden. Hier konnten jedoch zum ersten Mal direkt und damit ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes die kritische Tiltwinkelfluktuationen in achiralen Flüssigkristallen ermittelt werden.

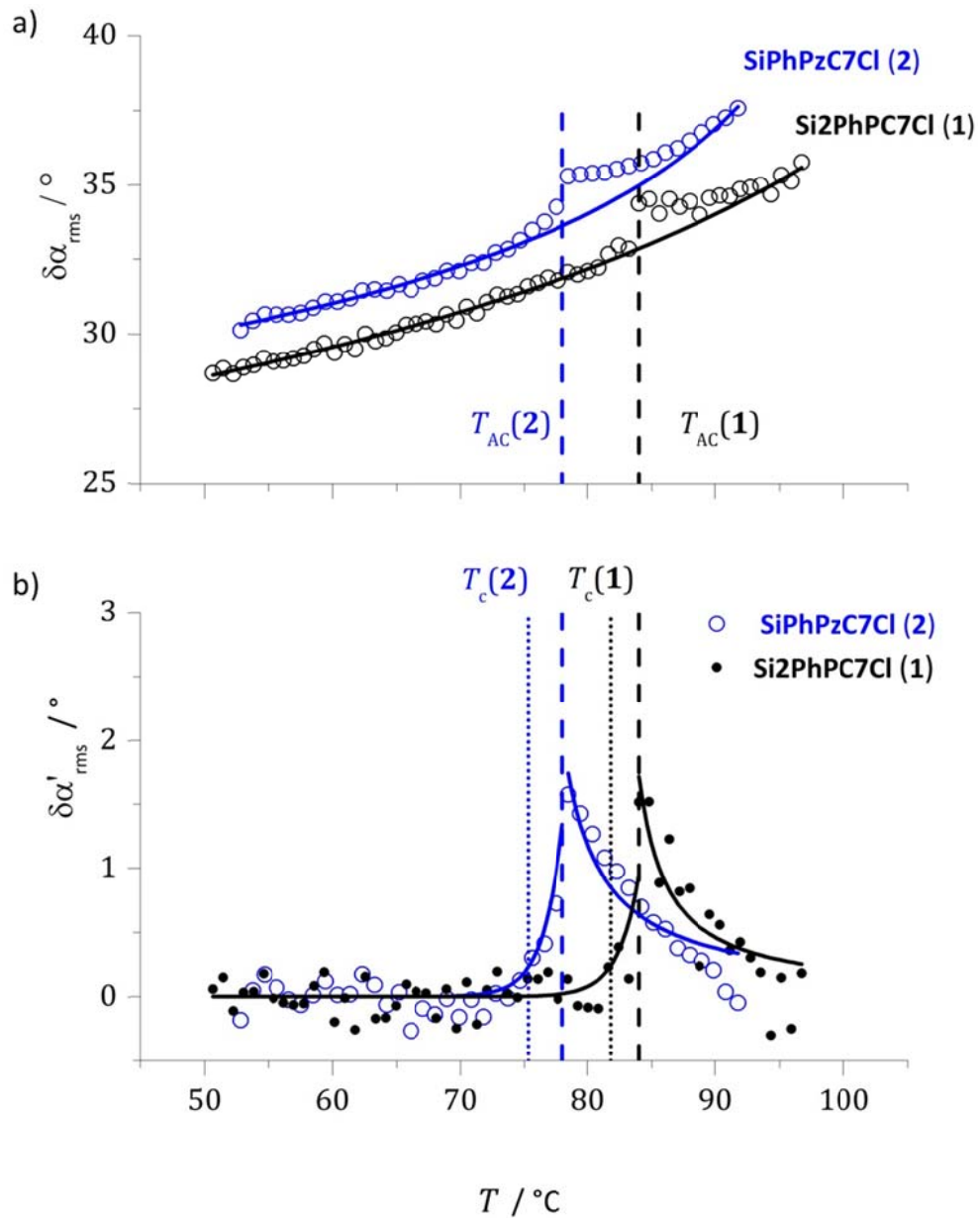


Abbildung 42 a) Temperaturabhängigkeit des quadratischen Mittelwerts der Tiltwinkelfluktuationen $\delta\alpha_{rms}$ in der Nähe des A-C-Phasenübergangs von **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl**. b) Singulärer Anteil $\delta\alpha'_{rms}$ von $\delta\alpha_{rms}$, erhalten durch Subtraktion der nematischen Fluktuationen (stetiger Anteil, durchgezogene Linie in (a)) von den Daten aus (a).

6 Teil B: Untersuchungen zum rationalen Design von smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ

Dieses Kapitel handelt von einer rationalen Design Strategie, welche im Rahmen des MWN-Projekts in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Robert Lemieux und seinen Mitarbeitern entwickelt wurde. Die Strategie zielt darauf ab, Flüssigkristalle in Bezug auf ihre de Vries Eigenschaften zu optimieren. Hierfür wurden sowohl binäre Mischungen von konventionellen Flüssigkristallen als auch nanosegregierte Flüssigkristalle mit röntgenographischen und elektro-optischen Methoden untersucht. Zu Beginn dieses Kapitels wird zunächst die Design Strategie vorgestellt. Danach werden die experimentelle Ergebnisse und die daraus resultierenden Schlussfolgerungen dargestellt.

6.1 Spezielle Grundlage: Design Strategie für Flüssigkristalle vom de Vries-Typ

Trotz dem bereits in den Neunzigern aufgekommenen hohen technischen und akademischen Interesse an de Vries Materialien konnte bis 2009 nur bei ein paar Duzend der über fünfzigtausend ferroelektrischen Flüssigkristallen de Vries Eigenschaften identifiziert werden [19, 24, 60]. Daher sollte im Rahmen des MWN Projekts in Zusammenarbeit mit Lemieux *et al.* ein rationales Design für de Vries Materialien entwickelt werden, um zum einen eine breitere Materialbasis zu schaffen und zum anderen ein besseres molekulares Verständnis für diese Materialien zu bekommen. Das Anfangskonzept hierfür war zunächst die Kombination von Strukturelementen, welche die Entstehung einer SmC-Phase fördern, mit Strukturelementen, welche die Entstehung einer SmA-Phase fördern, um durch die resultierende Frustration eine SmA-Phase zu erhalten, die einen möglichst niedrigen Orientierungsordnungsparameter in der Nähe des Phasenübergang in die SmC-Phase aufweist [61].

Typische kommerzielle ferroelektrische Materialien bestehen normalerweise aus einer Mischung von achiralen Flüssigkristallen, wie beispielsweise dem Flüssigkristall **2PhPC8** (siehe Abbildung 43, 62), und einem geeigneten chiralen Dopanten. Diese Flüssigkristalle zeigen, wie bereits zu Beginn von Kapitel 1.1 erläutert wurde, eine typische INAC-Phasenabfolge. Diese führt bei langsamem Abkühlen aus der isotropen Phase in einer SSFLC-Zelle im Normalfall in der SmC-Phase zu einer guten Homogenität der Ausrichtung der Moleküle, welche essentiell für die optische Qualität in Displays ist. Solche Phenylpyrimidine zeigen einen typischen strukturellen A-C-Phasenübergang mit deutlicher Schichtschumpfung [63].

In Abbildung 43 ist nun anhand von vier Beispielstrukturen der Einfluss einzelner Molekülsegmente auf die Phasenabfolge solcher Phenylpyrimidine dargestellt. So zeigt **2PhPC8Cl**, welches sich nur durch einen terminalen Chlorsubstituenten von **2PhPC8** unterscheidet, keine INAC-Phasenabfolge mehr, sondern lediglich eine SmA-Phase. Damit ist in diesem Fall

der terminale Chlorsubstituent ein SmA-förderndes Element. Ein SmC-förderndes Element dagegen wäre beispielsweise eine Siloxanendgruppe.^{vi} Ein Beispiel hierfür ist der Flüssigkristall **Si2PhPC8**, welcher sich aus der Struktur von **2PhPC8** und einer terminalen Trisiloxan-Gruppe zusammensetzt und ausschließlich eine SmC-Phase aufweist. Die Kombination von **2PhPC8** sowohl mit dem SmA-fördernden Element (-Cl), als auch mit dem SmC-fördernden Element (Siloxan), führt zum **Si2PhPC8Cl**, welches nun in der Tat eine A-C-Phasensequenz aufweist. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Robert Lemieux wurde zunächst der de Vries-Charakter einer homologen Reihe dieser neuartigen Organosiloxan-Mesogene untersucht. Die Ergebnisse sind in [60] im Detail dargestellt. Hierbei konnte z. B. gezeigt werden, dass das Mesogen **Si2PhPC8Cl** mit einem 2-Phenylpyrimidin-Kern, einer Alkylkette mit einer terminalen Trisiloxan-Gruppe (SmC-fördernd) und einer Alkylkette mit terminalem Chlorsubstituenten (SmA fördernd), einen A-C-Phasenübergang mit einer maximalen Schichtschumpfung von 1.3% zeigt. Damit ist die Schichtschumpfung signifikant geringer als in dem konventionellen Flüssigkristall **2PhPC8** mit 7.1% [63] bei ungefähr gleich-großem Tiltwinkel (Abbildung 44). Auch zeigte der Flüssigkristall **Si2PhPC8Cl** mit $S_2 \sim 0.45$ einen deutlich geringeren Orientierungsordnungsparameter kurz vor dem Übergang in die SmC-Phase als **2PhPC8** mit $S_2 \sim 0.65$ [60].

Obwohl sich der de Vries-Charakter von **2PhPC8** mit 3% ($R(T = -10K) = 0.97$) zu **Si2PhPC8Cl** mit 58% ($R(T = -10K) = 0.42$) bereits um 53% erhöht hat, ist dieser immer noch sehr viel weniger ausgeprägt als bei anderen bekannten de Vries Materialien, welche einen de Vries Charakter von bis zu 86% aufweisen ($R = 0.14$, [64, 65]). Im Folgenden sind nun Ergebnisse der Untersuchung der Frustration zwischen A- und C-fördernden Elemente dargestellt mit zwei prinzipiell unterschiedlichen Ansätzen:

1. eine intermolekulare Frustration erzeugt durch die Kombination von SmA- und SmC-fördernden Mesogenen in einer „frustrierten Mischung“
2. und eine intramolekulare Frustration, welche durch die Kombination von SmA- und SmC-fördernden Strukturelemente in einem „frustrierten Mesogen“ erzeugt wird. Wobei hier durch Austausch der Kerngruppe von **Si2PhPC8Cl** mit verschiedenen SmC-fördernde Kerngruppen die Frustration zwischen A- und C-fördernden Elemente optimiert werden soll.

^{vi} Die Siloxaneinheit ist nicht eindeutig ein SmC-förderndes Element. SmC-Phasen mit hohen Tiltwinkeln werden bei Molekülen mit nanosegregierender Endgruppe zwar häufiger beobachtet [12], eine mögliche Erklärung hierfür kann aber sein, dass die SmA-Phase nur bei geringer Translationsordnung einen entropischen Vorteil aufweist. Die Ausbildung einer SmA-Phase ist daher durch die Erhöhung der Translationsordnung aufgrund der Nanosegregation gegenüber der SmC-Phase nicht mehr begünstigt.

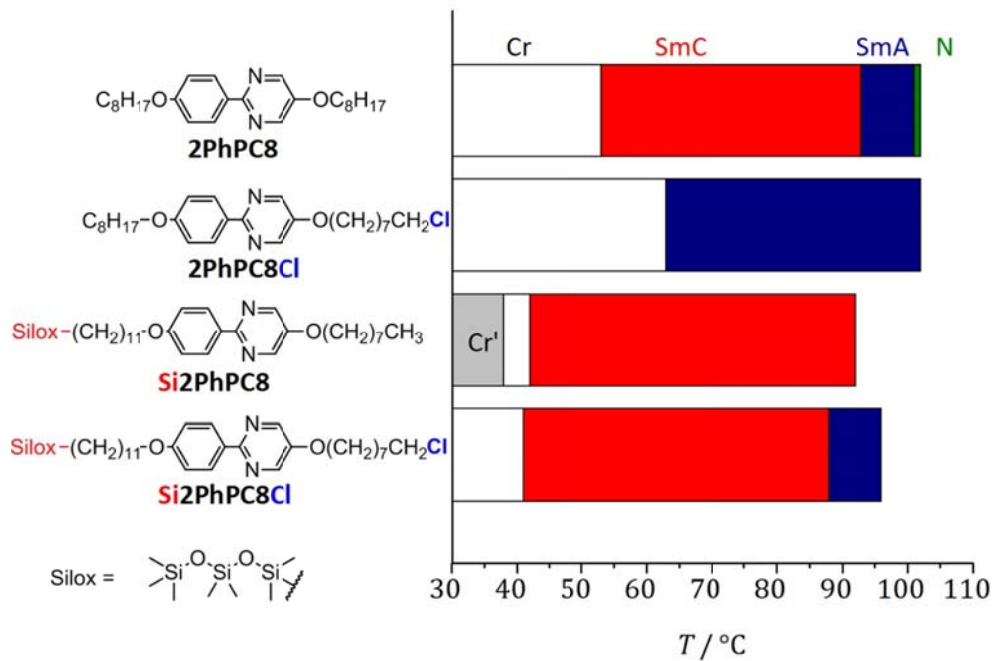


Abbildung 43: Einfluss verschiedener Strukturelemente auf die Phasensequenz und -breite von Flüssigkristallen mit Phenylpyrimidinkerngruppe [12].

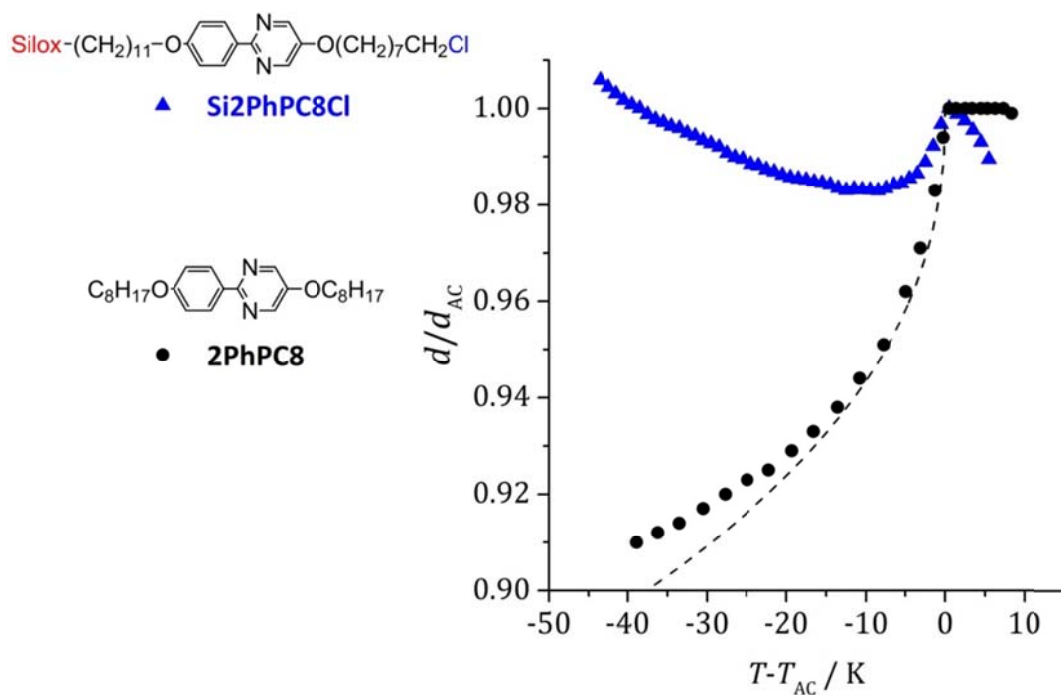


Abbildung 44: Reduzierte Schichtdicke d/d_{AC} von **Si2PhPC8Cl** (blaue Dreiecke) [66] im Vergleich zu der eines konventionellen Mesogens **2PhPC8** (schwarze Kreise) und die aus dem optischen Tiltwinkel von **2PhPC8** zu erwartende reduzierte Schichtdicke $d/d_{AC} = \cos\theta$ (gestrichelte Linie) [63] (die beiden Flüssigkristalle haben in etwa gleich große Tiltwinkel).

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden anhand der zwei unterschiedlichen binären Mischungen **5PhPC8/2PhPC10** und **5PhPC8/PhPzC8** (siehe Kapitel 4) überprüft, ob allein durch eine bestimmte Kombination von SmA- und SmC-fördernden Mischungskomponenten eine Frustration erzeugt werden kann, die den de Vries-Charakter erhöht. Das **5PhPC8** weist dabei ausschließlich eine SmA-Phase auf, die beiden anderen Mischungskomponenten **2PhPC10** und **PhPzC8** zeigen als einzige flüssigkristalline Phase die SmC-Phase (siehe Abbildung 27). Zudem wurden vier verschiedene siloxanterminierte Flüssigkristalle vom de Vries-Typ mit unterschiedlichen aromatischen Kerngruppen **Si2PhPC7Cl**, **SiPhPzC7Cl**, **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** (siehe Kapitel 4) genauer untersucht, um zu klären, inwiefern das Schichtdickenverhalten beim Übergang in die SmC-Phase von nanosegregierten Organosiloxanen mit unterschiedlich stark SmC-fördernden aromatischen Kerngruppen optimiert werden kann.

6.2.1 Frustrierte binäre Mischungen

Das System **5PhPC8/2PhPC10**^{VII}

Um zu untersuchen, ob die Frustration zwischen SmA- und SmC-fördernden Elementen und damit auch ein A-C-Phasenübergang vom de Vries-Typ auch in binären Mischungen erzeugt werden kann, wurden zunächst acht Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von **5PhPC8**, welches ausschließlich eine SmA-Phase aufweist, mit **2PhPC10** (siehe Abbildung 27), welches nur eine SmC-Phase ausbildet, hergestellt. Dabei unterscheiden sich die beiden Mischungskomponenten lediglich in ihrer aromatischen Kerngruppe und der Länge der Alkylketten und damit auch in der Gesamtlänge des Moleküls ($L(\mathbf{2PhPC10}) = 37.9 \text{ \AA}$ und $L(\mathbf{5PhPC8}) = 32.9 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4). Um das Phasendiagramm dieses Systems erstellen zu können, wurden mittels polarisationsmikroskopischer Untersuchungen die Phasensequenzen mit den dazugehörigen Umwandlungstemperaturen im Aufheizen ermittelt. In Abbildung 50 sind die repräsentativen Texturen der verschiedenen Phasen für die Mischung der Konzentration $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.42$ dargestellt. Die SmA-Phase zeigt sowohl Bereiche mit einer pseudo-isotropen homöotropen Orientierung, als auch Bereichen mit planarer Orientierung und einer typische Fächertextur (Abbildung 45a). Beim Übergang in die SmC Phase ist nur eine geringe Farbänderung zu erkennen (Abbildung 45b). Dies lässt rein qualitativ darauf schließen, dass sich die Doppelbrechung hier im Gegensatz zu den Flüssigkristallen mit terminaler Siloxangruppe (siehe Kapitel 4) kaum ändert. Erst bei tieferen Temperaturen der SmC-Phase wird eine deutliche Farbänderung sichtbar (Abbildung 45c). Die Umwandlung in die kristalline Phase zeigt sich deutlich durch die Entstehung von nadelförmigen Kristallen (Abbildung 45d). In Abbildung 46 ist das Phasendiagramm der Mischung **5PhPC8/2PhPC10**

^{VII} Die experimentellen Untersuchungen dieses Systems wurden mit der Unterstützung zweier Forschungspraktikanten, Frank Jenz und Emanuel Beck, durchgeführt.

dargestellt. Da beide Reinkomponenten ähnliche Klärtemperaturen aufweisen, zeigen die Mischungen eine konstante Umwandlungstemperatur in die isotrope Phase. Die Stabilität der smektischen C-Phase nimmt kontinuierlich mit zunehmender Konzentration von **5PhPC8** ab und verschwindet erst bei einer Konzentration von $x(\mathbf{5PhPC8}) > 0.6$. Der eutektische Punkt des Phasendiagramms liegt zwischen $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.1$ und $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.2$, wobei die Kristallisationstemperatur nur auf 50°C abgesenkt wird. Um das Verhalten der Schichtdicke zu untersuchen, wurden an allen Mischungen Röntgenkleinwinkelmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt. Die absolute Schichtdicke nimmt mit zunehmender Konzentration von **5PhPC8** kontinuierlich ab. Erwartungsgemäß nimmt auch die Schichtschumpfung der Mischungen mit der Destabilisierung der SmC-Phase bei zunehmender Konzentration von **5PhPC8** ab.

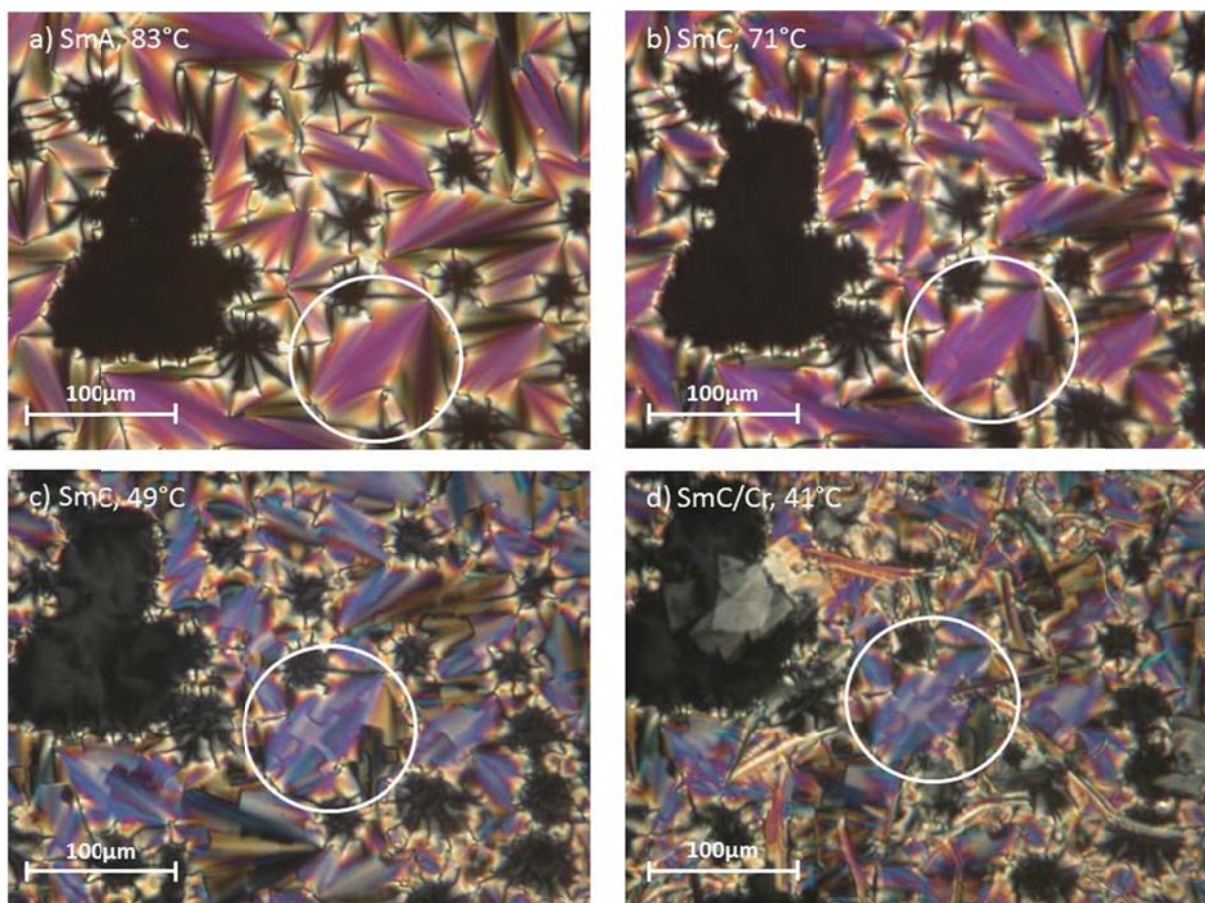


Abbildung 45: Aufnahmen zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Textur der Mischung **5PhPC8/2PhPC10** mit $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.42$ im Abkühlen. Die markierte Stelle zeigt a) eine Fächertextur in der SmA Phase bei 83°C , b) eine gebrochene Fächertextur in der SmC Phase bei 71°C , c) die Farbänderung der SmC Phase aufgrund der höheren Doppelbrechung bei 49°C und d) die Koexistenz der SmC und der kristallinen Phase bei 41°C .

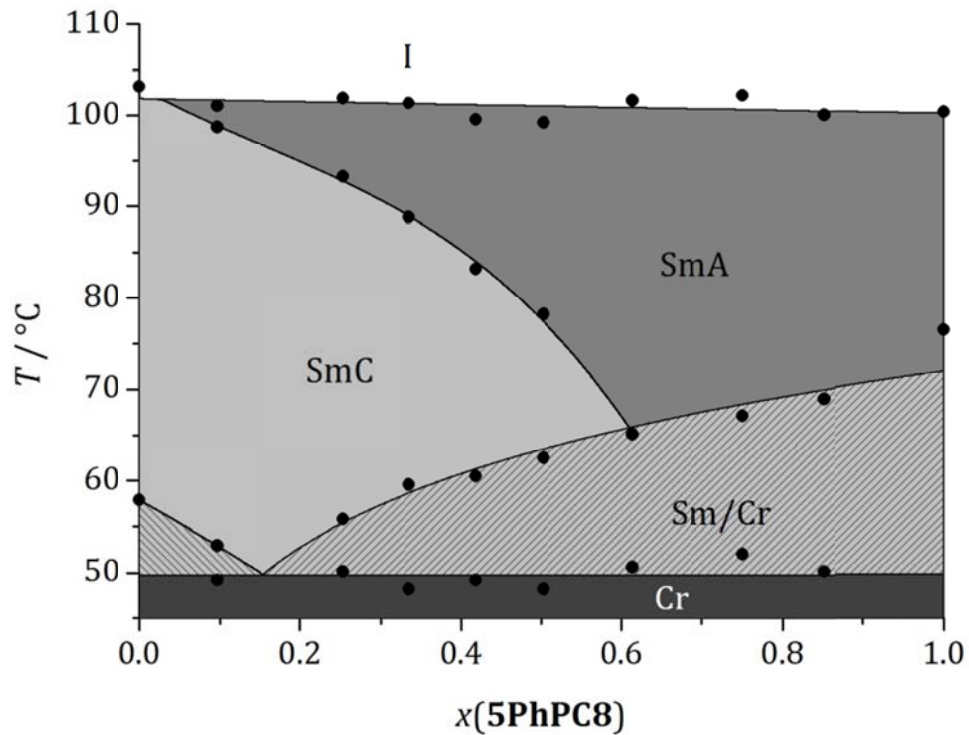


Abbildung 46: Phasendiagramm der Mischung **5PhPC8/2PhPC10** gemessen im Aufheizen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops. Die bei dem I-SmA- und I-SmC-Phasenumwandlungen auftretenden Zweiphasengebiete konnten aufgrund ihrer kleinen Temperaturbreite nicht detektiert werden.

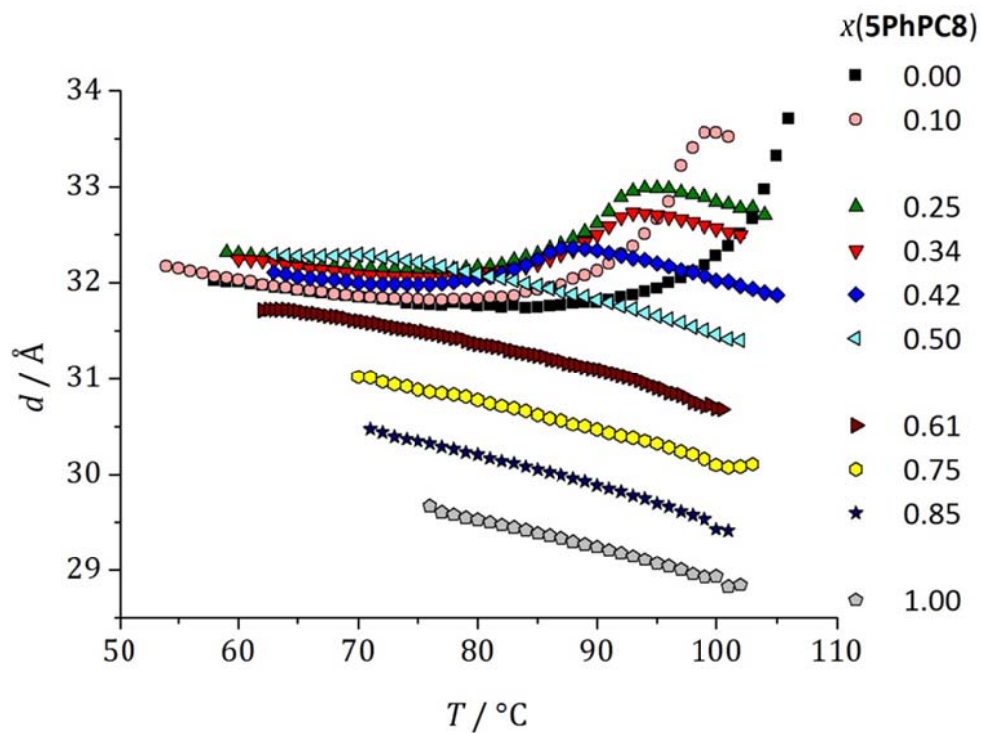


Abbildung 47: Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke der Mischungen des Systems **5PhPC8/2PhPC10** bei verschiedenen Konzentrationen gemessen im Aufheizen.

Abbildung 48 zeigt, dass die Abnahme der absoluten Schichtdicke in der SmA-Phase linear verläuft und damit der Diele Additivitätsregel folgt [67]. Nach dieser Regel kann die Schichtdicke d einer Mischung aus zwei smektischen Reinstoffen A und B mit folgender Formel berechnet werden:

$$d = d_A x_A + d_B x_B, \quad (35)$$

wobei d_A und d_B die Schichtdicken und x_A und x_B die Molenbrüche der Komponenten A und B sind.

Um den de Vries Charakter der Mischungen zu bestimmen, wurden elektro-optische Messungen des Tiltwinkels durchgeführt. Hierfür wurden die Mischungen zunächst durch Zugabe von 4 Mol-% **MDW510** (siehe Abbildung 27) chiral dotiert, um diese ferroelektrisch schalten zu können. Wie in Abbildung 49 zu erkennen ist, nimmt auch der Tiltwinkel mit zunehmender Konzentration von **5PhPC8** ab, was mit der Destabilisierung der SmC-Phase zusammenhängt. Um die Konzentrationsabhängigkeit des de Vries Charakters der Mischungen mit einem A-C-Phasenübergang zu ermitteln, wurde aus der Schichtdicke und dem optischen Tiltwinkel die Kennzahl R (Tabelle 1) berechnet. Erstaunlicherweise nimmt der Wert für R mit zunehmender Konzentration der SmA-fördernden Mischungskomponente **5PhPC8** kontinuierlich ab.

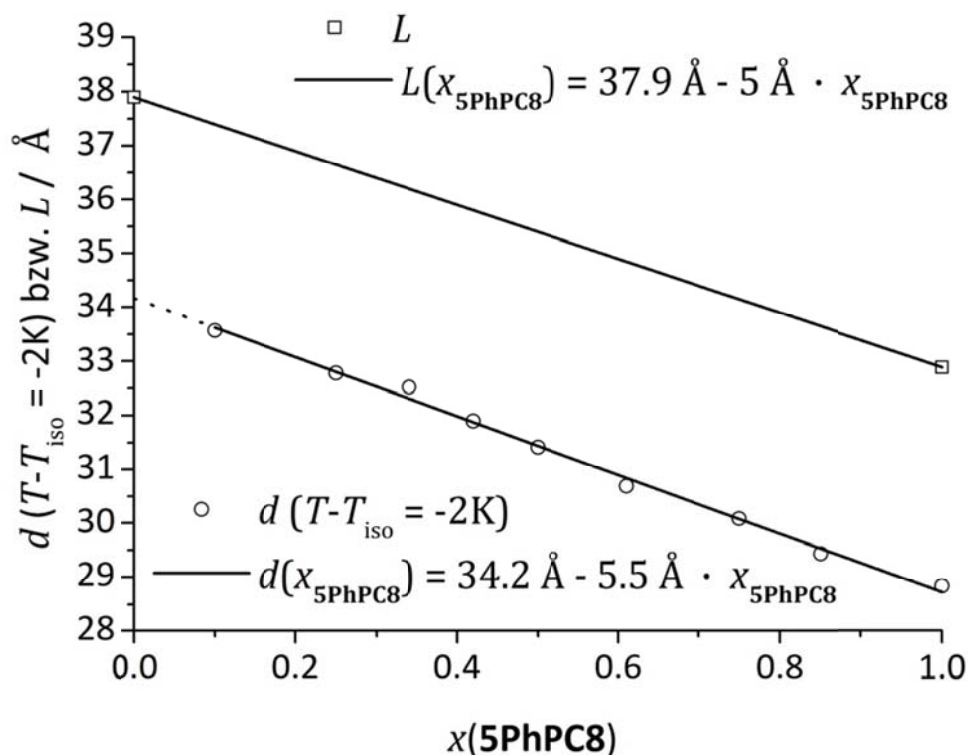


Abbildung 48: Auftragung der smektischen Schichtdicke 2 K unterhalb der Klärtemperatur T_{iso} (offene Kreise) sowie die mit MOPAC/AM1 bestimmte Moleküllänge L (offene Vierecke) über den Molenbruch $x(\text{5PhPC8})$. Durch lineare Extrapolation kann gezeigt werden, dass die Schichtdicke eine lineare Abhängigkeit gemäß der Diele Additivitätsregel zeigt.

Tabelle 1: De Vries Kennzahl R der vier Mischungen von **5PhPC8/2PhPC10** berechnet aus der Schichtdicke am A-C-Phasenübergang d_{AC} , der Schichtdicke in der SmC-Phase d_C und dem optischen Tiltwinkel θ_{opt} jeweils 10 K unterhalb des Phasenübergangs ($T - T_{AC} = -10K$).

$x(\mathbf{5PhPC8})$	$d_{AC} / \text{\AA}$	$d_C(T - T_{AC} = -10K) / \text{\AA}$	$\theta_{opt}(T - T_{AC} = -10K) / ^\circ$	R
0.1	33.6	32.2	17.9	0.92
0.25	33.0	32.3	14.9	0.77
0.34	32.7	32.2	12.8	0.80
0.42	32.4	32.0	12.0	0.68

Das bedeutet, der de Vries Charakter nimmt von 8% ($R = 0.92$) fast kontinuierlich auf 32% ($R = 0.68$) zu. Die Mischung mit $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.42$ zeigt sogar einen de Vries Charakter von über 30%. Bei einem Mischungsverhältnis von 50% ist keine Schichtschumpfung zu erkennen, was einem de Vries Charakter von 100% entsprechen würde. Jedoch ist die SmC-Phasenbreite sehr klein und der Tiltwinkel übersteigt kaum einen Wert von 5° . Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass in diesem System ein Effekt der Frustration zwischen SmA- und SmC-fördernden Mischungsanteilen auf den de Vries Charakter zu erkennen ist. Die Mischungen mit vergleichbarem de Vries Charakter wie die nanosegregierten Flüssigkristalle, zeigen jedoch einen deutlich kleineren Tiltwinkel.

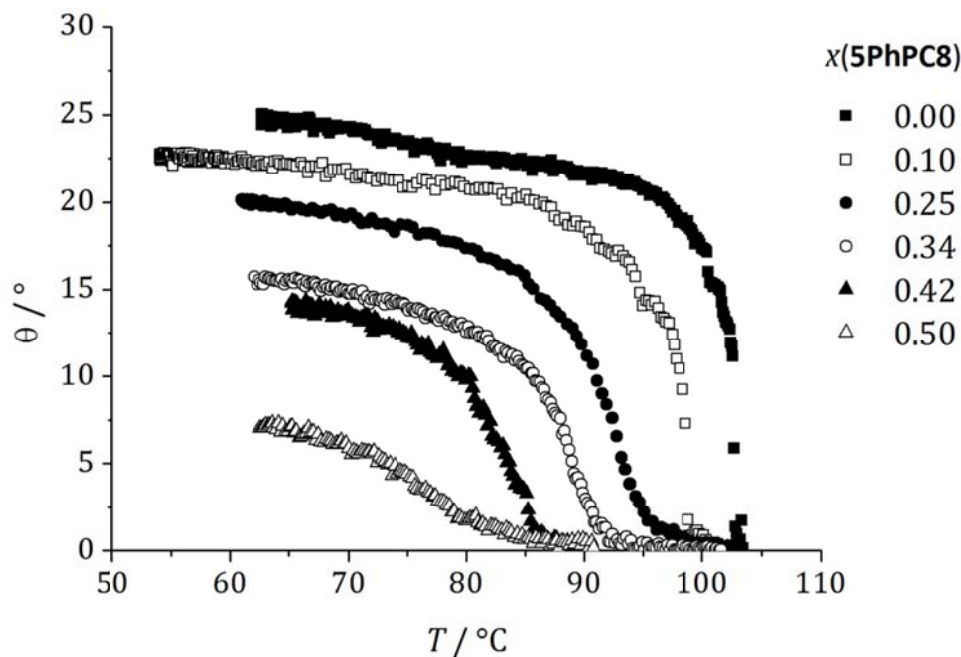


Abbildung 49: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels der Mischungen **5PhPC8/2PhPC10** dotiert mit 4 Mol-% MDW510, gemessen im Aufheizen mit einem elektrischen Feld von $5V/\mu m$.

Das System 5PhPC8/PhPzC8

Um zu untersuchen, ob der Effekt, welcher beim ersten System **5PhPC8/2PhPC10** beobachtet wurde, noch durch eine stärker SmC-fördernde Mischungskomponente verstärkt werden kann, wurden analoge Untersuchungen mit der Mischung **5PhPC8/PhPzC8** durchgeführt. Die Moleküllänge ist hier bei beiden Mischungskomponenten ungefähr gleich groß ($L(\text{PhPzC8}) = 32.8 \text{ \AA}$ und $L(\text{5PhPC8}) = 32.9 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4), da sich die beiden Komponenten lediglich in ihrer aromatischen Kerngruppe unterscheiden.

Um das Phasendiagramm zu erstellen, wurden auch hier die Phasensequenzen und Umwandlungstemperaturen polarisationsmikroskopisch anhand der charakteristischen Texturen bestimmt. Abbildung 50 zeigt exemplarische Texturen der Mischung mit $x(\text{5PhPC8}) = 0.7$. Neben der SmA-Phase und der SmC-Phase (Abbildung 50a und b) zeigt die Mischung analog zum Reinstoff **5PhPC8** kurz vor dem Übergang in die kristalline Phase eine monotrope SmB-Phase (Abbildung 50c und d).

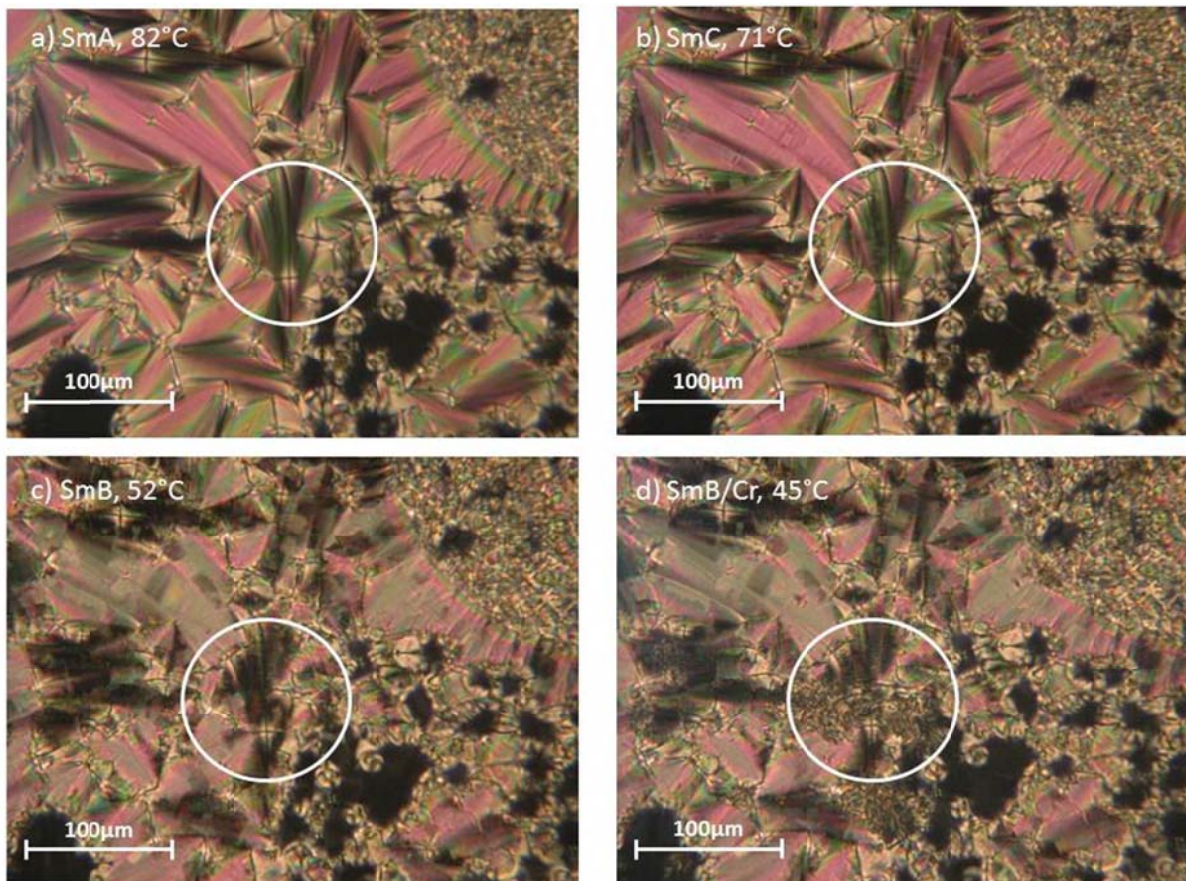


Abbildung 50: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Textur der Mischung **5PhPC8/PhPzC8** mit $x(\text{5PhPC8}) = 0.7$ im Abkühlen. Die markierte Stelle zeigt a) eine Fächertextur in der SmA Phase bei 82°C, b) eine gebrochene Fächertextur in der SmC Phase bei 52°C, c) die monotrope SmB Phase bei 52°C und d) die Koexistenz der SmB und der kristallinen Phase bei 45°C.

Abbildung 51 zeigt das Phasendiagramm des Systems, welches im Aufheizen gemessen wurde. Dadurch, dass die Mischungskomponente **PhPzC8** stärker SmC-fördernd ist, zeigt selbst die Mischung mit $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.8$ noch eine schmale smektische C-Phase unterhalb der SmA-Phase. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelmessungen dargestellt. Da die Moleküllängen in diesem System fast gleich lang sind, nimmt die Schichtdicke der SmA Phase mit zunehmender Konzentration von **5PhPC8** nur geringfügig ab. Durch Auftragung der smektische Schichtdicke 2 K unterhalb der Klärtemperatur T_{iso} (Abbildung 53) wird ersichtlich, dass die Konzentrationsabhängigkeit nur geringfügig von der Diele Additivitätsregel abweicht.

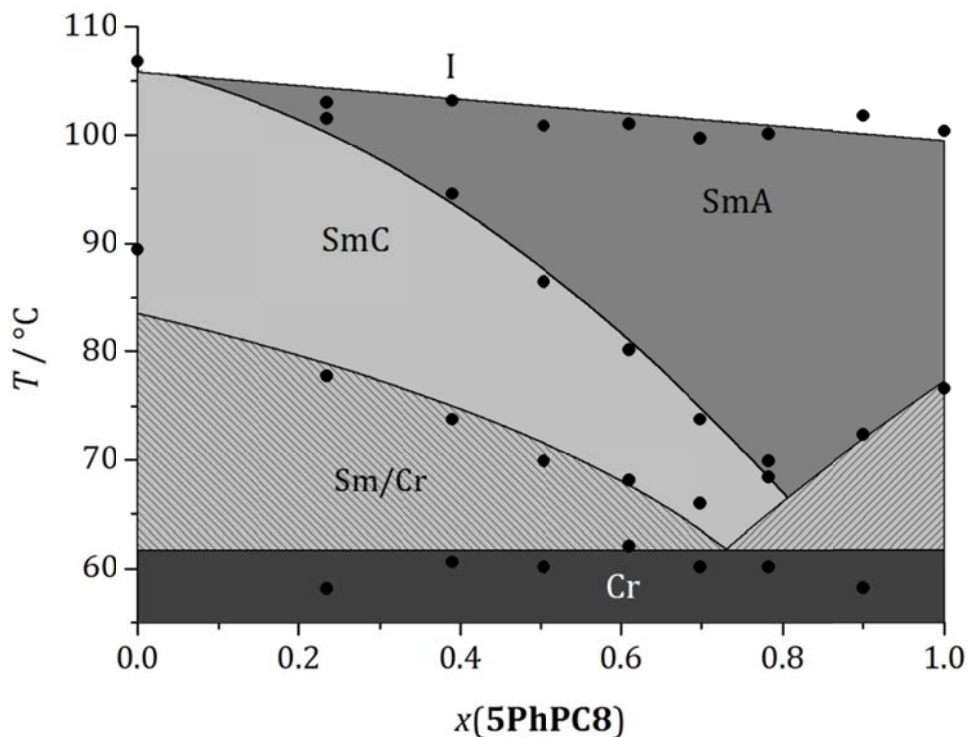


Abbildung 51: Phasendiagramm der binären Mischung **5PhPC8/PhPzC8** gemessen im Aufheizen. Die bei I-SmA- und I-SmC-Phasenumwandlungen auftretenden Zweiphasengebiete konnten aufgrund ihrer kleinen Temperaturbreite nicht detektiert werden.

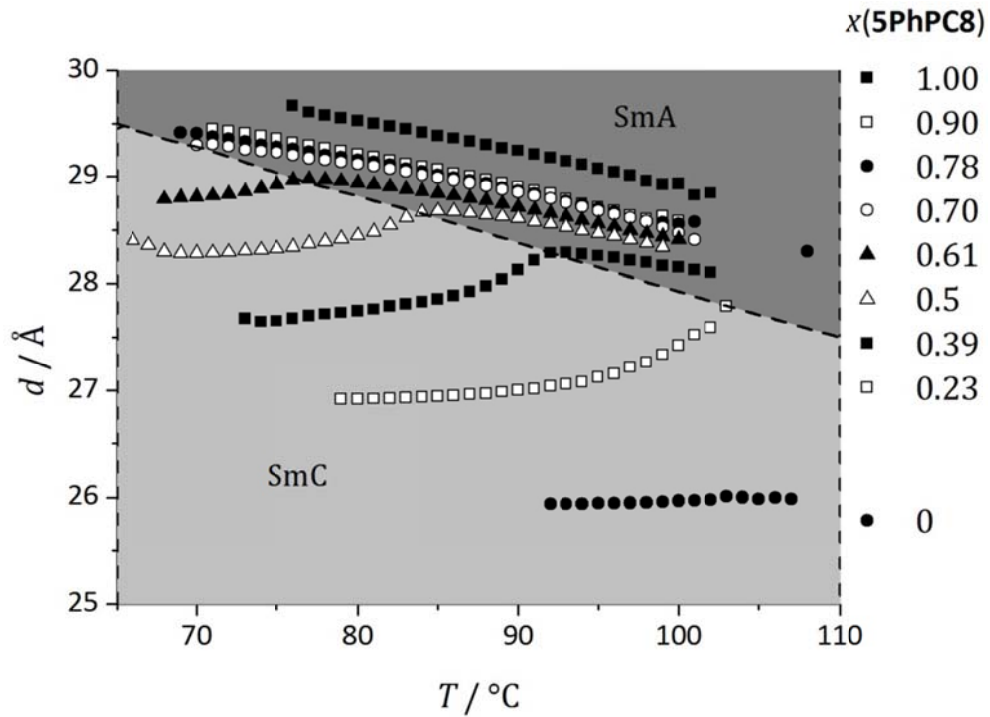


Abbildung 52: Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke der Mischung **5PhPC8/PhPzC8** bei verschiedenen Konzentrationen gemessen im Aufheizen.

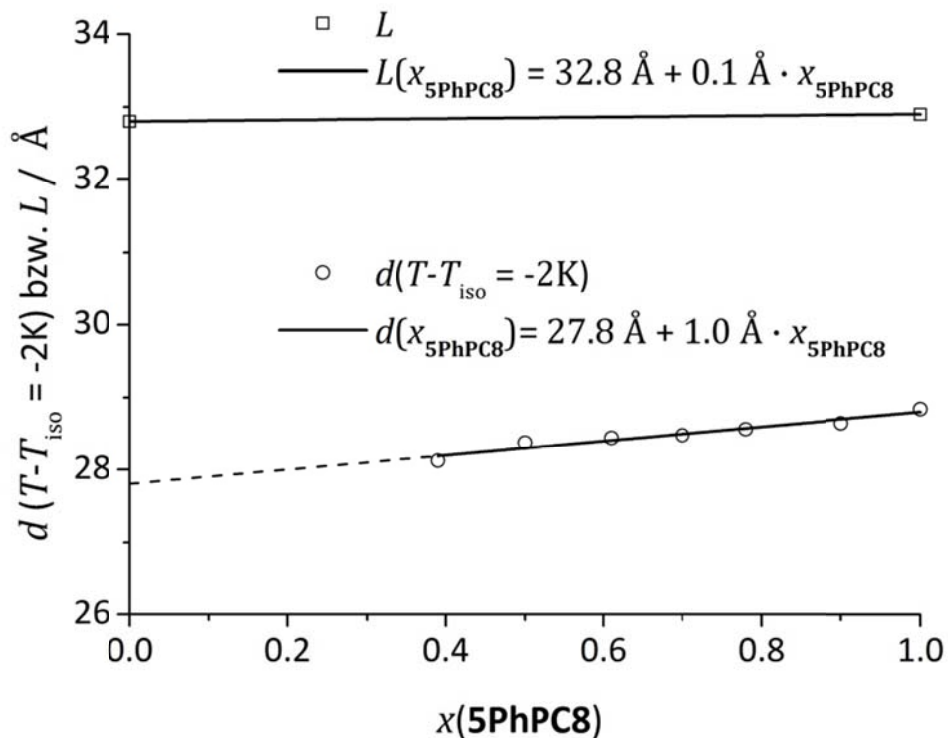


Abbildung 53: Die smektische Schichtdicke 2 K unterhalb der Klärtemperatur T_{iso} sowie die mit MOPAC/AM1 bestimmte Moleküllänge über den Molenbruch $x(\mathbf{5PhPC8})$.

Um den de Vries Charakter auch in diesem System analog zum anderen berechnen zu können, wurde der optische Tiltwinkel elektro-optisch durch Zugabe von 4 Mol-% **MDW510** bestimmt (siehe Abbildung 54). Dabei nimmt der Tiltwinkel wie auch schon in dem anderen

System mit zunehmender Konzentration von **5PhPC8** und der daraus folgenden Destabilisierung der SmC-Phase kontinuierlich ab. Aus der smektischen Schichtdicke und dem Tiltwinkel wurde die Kennzahl R zur Quantifizierung des de Vries-Charakters der Mischungen berechnet (siehe Tabelle 2). Auch in diesem System ist eine Zunahme des de Vries Charakters mit einem höherem SmA-fördernden Mischungsanteil zu erkennen.

Damit konnte gezeigt werden, dass die Kombination von SmA- und SmC-fördernden Mischungskomponenten eine rationale Optimierung des de Vries Charakters in binären Mischungen ermöglichen. Um dies noch einmal deutlich zu machen, ist für die frustrierten Mischungen der beiden Systeme **5PhPC8/2PhPC10** und **5PhPC8/PhPzC8** in Abbildung 55 zusammenfassend die Konzentrationsabhängigkeit der Kennzahl R dargestellt. Dadurch wird ersichtlich, dass mit zunehmender Destabilisierung der SmC-Phase der de Vries Charakter kontinuierlich erhöht wird. Die Mischung von $x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.61$ zeigt sogar einen de Vries Charakter von 50% und kommt damit den nanosegregierenden Flüssigkristallen vom de Vries-typ wie beispielsweise **Si2PhPC8Cl** mit 58% de Vries-Charakter ziemlich nahe. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der Tiltwinkel auch in dieser Mischung noch mehr als 7° unterhalb des Tiltwinkels von **Si2PhPC8Cl** liegt.

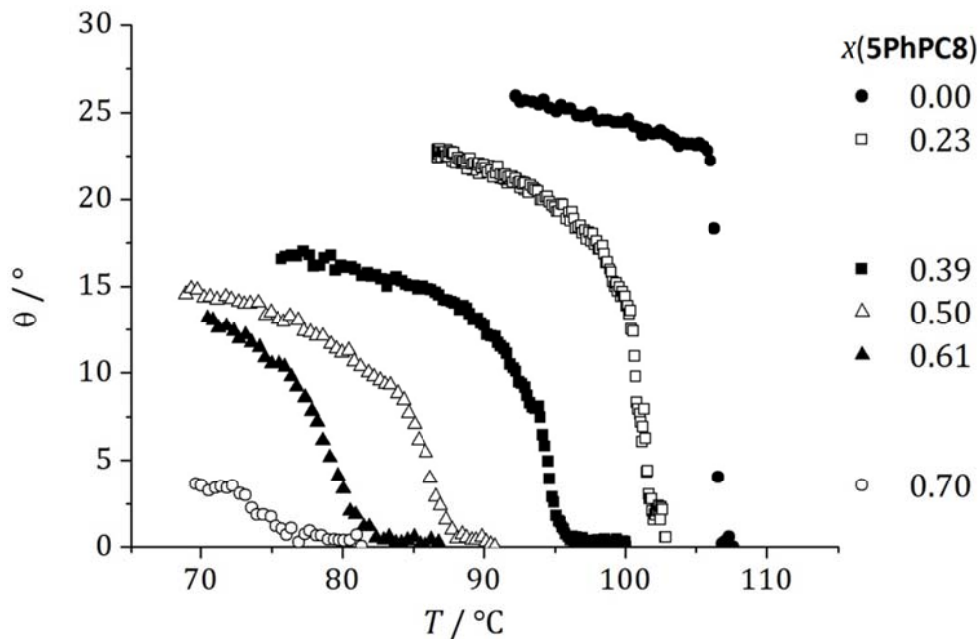


Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels der Mischungen **5PhPC8/PhPzC8** dotiert mit 4% MDW, gemessen im Aufheizen mit einem elektrischen Feld von $5\text{V}/\mu\text{m}$.

Tabelle 2: De Vries Kennzahl R der vier Mischungen von **5PhPC8/PhPzC8** berechnet aus der Schichtdicke am A-C-Phasenübergang d_{AC} , der Schichtdicke in der SmC-Phase d_C und dem optischen Tiltwinkel θ_{opt} jeweils 8 K unterhalb des Phasenübergangs ($T - T_{AC} = -8\text{K}$).

$x(\mathbf{5PhPC8})$	$d_{AC} / \text{\AA}$	$d_C(T - T_{AC} = -8\text{K}) / \text{\AA}$	$\theta_{\text{opt}}(T - T_{AC} = -8\text{K}) / ^\circ$	R
0.39	28.3	27.8	14.6	0.71
0.50	28.7	28.3	12.3	0.70
0.61	29.0	28.8	12.7	0.50

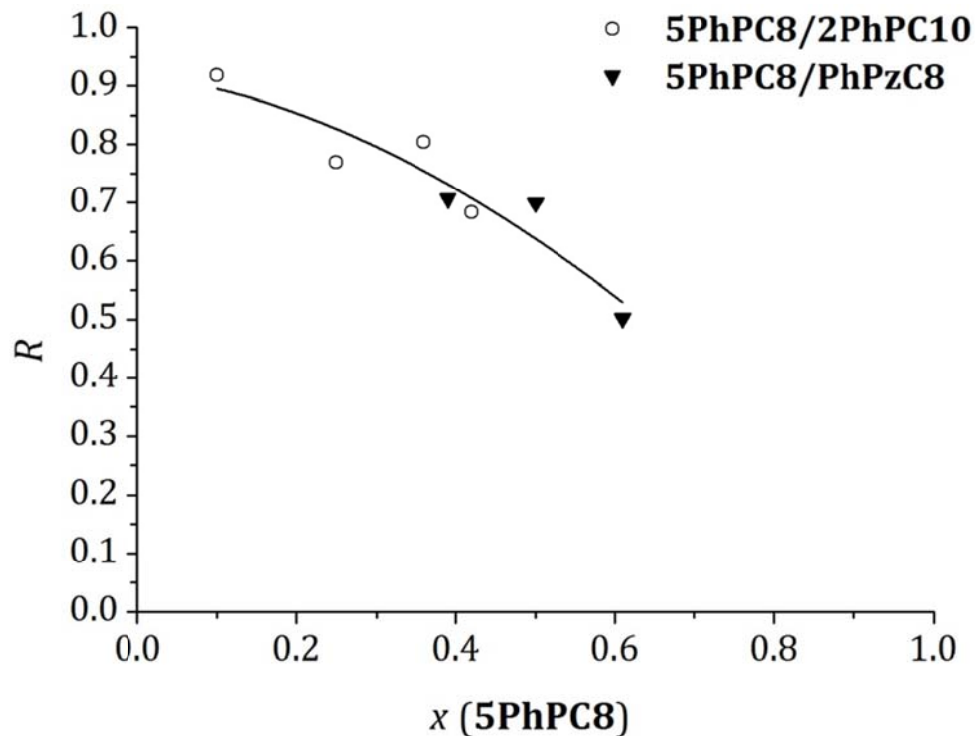


Abbildung 55: Konzentrationsverlauf der de Vries Kennzahl R der beiden Systeme **5PhPC8/2PhPC10** und **5PhPC8/PhPzC8**.

6.2.2 Frustrierte Mesogene

Die Analoga von **2PhPC8** mit einer Pyridazin- (3-octyloxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridazin: Cr 95 SmC 117 I [68]), Thiadiazol- (2-nonyl-5-(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol: Cr 77 SmC 90 I [69]) oder Pyridinkerngruppe (2-(4-octyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyridin: Cr 77 SmC 109 I [70]) bilden im Gegensatz zu **2PhPC8** als einzige flüssigkristalline Phase eine SmC-Phase aus. Damit sind diese Kerngruppen stärker SmC-fördernd als die Pyrimidinkerngruppe. Durch Ersetzen der Pyrimidinkerngruppe des Flüssigkristalls **Si2PhPC7Cl** mit einer Pyridazin-, Thiadiazol oder einer Pyridinkerngruppe soll nun untersucht werden, inwiefern der SmC-Charakter erhöht und damit auch die de Vries-Eigenschaft verbessert werden kann. Daher wurde neben dem Homologen **Si2PhPC7Cl** noch die drei weiteren Flüssigkristalle **SiPhPzC7Cl**, **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC8Cl** genauer untersucht, welche sich von **Si2PhPC7Cl** durch eine stärker SmC-fördernde Kerngruppe unterscheiden. Abbildung 56 zeigt die Phasenbreiten und Umwandlungstemperaturen, welche im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lemieux mittels DSC bestimmt wurden. Alle vier Substanzen zeigen eine A-C-Phasensequenz. Dabei führt nur der Austausch der Pyrimidinkerngruppe im **Si2PhPC7Cl** mit einer Pyridinkerngruppe zu einer Verbreiterung der SmC-Phase im **SiPhPyC7Cl**. Durch die Pyridazin bzw. Thiadiazol-Kerngruppe wird in **SiPhPzC7Cl** und **SiTzC7Cl** lediglich die SmA-Phase leicht destabilisiert.

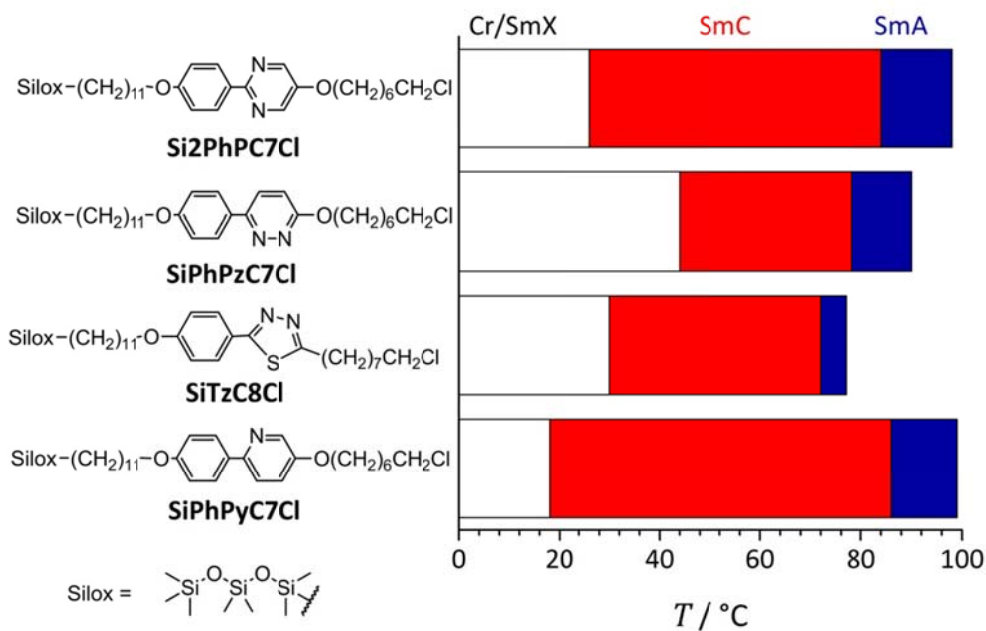


Abbildung 56: Phasenbreite der vier nanosegregierten Flüssigkristalle mit unterschiedlichen SmC-fördernden aromatischen Kerngruppen gemessen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert Lemieux mittels DSC.

Um den Einfluss der verschiedenen Kerngruppen auf das de Vries Verhalten genau zu quantifizieren, wurden sowohl optische Messungen des Tiltwinkels, als auch Röntgenkleinwinkeluntersuchungen zur Bestimmung der smektischen Schichtdicke d durchgeführt. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der optischen Messungen des Tiltwinkels gegen die relative Temperatur. Der optische Tiltwinkel ist von **SiPhPzC7Cl**, **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** im Vergleich zu **Si2PhPC7Cl** größer. Dabei ist der Tiltwinkel des Thiadiazol **SiTzC8Cl** mit ca. 35° deutlich größer als der Tiltwinkel von **SiPhPzC7Cl** und **SiPhPyC7Cl** mit knappen 30° und **Si2PhPC7Cl** mit lediglich 25°, gemessen jeweils 40K unterhalb der SmA-SmC-Phasenumwandlung.

In Abbildung 58a sind die Ergebnisse der smektischen Schichtdicken, welche im Abkühlen^{VIII} gemessen wurden, und in Abbildung 58b die daraus berechneten reduzierten Schichtdicken $d(T)/d(T_{AC})$ (offene Symbole) gegen die relative Temperatur für die vier Substanzen zusammengefasst. Auffällig ist, dass **Si2PhPC7Cl** stark unterkühlt, weshalb die Schichtdicke noch bis zu 90K unterhalb der A-C-Phasenübergangstemperatur gemessen werden konnte.

^{VIII} Da die SmC-Phase bei der Messung im Abkühlen unterkühlt, kann hier die smektische Schichtdicke in einem breiteren Temperaturbereich gemessen werden, dabei unterscheiden sich die Werte im Aufheizen kaum von den Werten im Abkühlen.

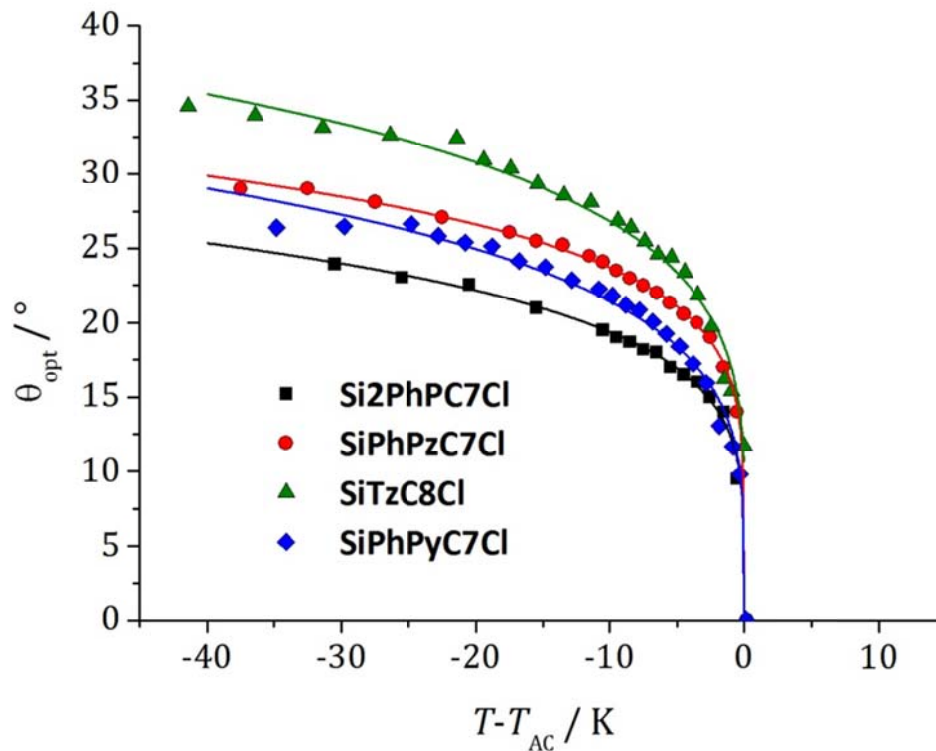


Abbildung 57: Vergleich des optischen Tiltwinkels θ_{opt} gegen die relative Temperatur ($T - T_{AC}$) der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl**, **SiPhPzC7Cl**, **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** gemessen im Abkühlen.

Überraschenderweise zeigen alle vier Substanzen in der SmC-Phase bis 40 K unterhalb des A-C-Phasenübergangs exakt die gleiche reduzierte Schichtschumpfung (offene Symbole Abbildung 58). Nur bei tiefen Temperaturen und in der SmA-Phase weichen die Temperaturverläufe der reduzierten Schichtdicken minimal voneinander ab. Die aus dem optischen Tiltwinkel und der smektischen Schichtdicke berechnete Kennzahl R ist für die vier untersuchten Flüssigkristalle in Tabelle 3 aufgelistet. Dabei wird ersichtlich, dass durch Ersetzen der aromatischen Kerngruppe der de Vries Charakter nur in **SiTzC8Cl** mit dem höchsten optischen Tiltwinkel deutlich erhöht ist. Die absoluten Schichtdicken des Pyrimidins ($d_{AC}(\text{Si2PhPC7Cl}) = 47.25 \text{ \AA}$) und des Pyridins ($d_{AC}(\text{SiPhPyC7Cl}) = 47.55 \text{ \AA}$) sind fast gleich groß, dabei aber ca. 2 Å größer sind als die des Pyridazins ($d_{AC}(\text{SiPhPzC7Cl}) = 45.46 \text{ \AA}$) und des Thiadiazols ($d_{AC}(\text{SiTzC8Cl}) = 45.16 \text{ \AA}$). Für die Untersuchungen des Einflusses der verschiedenen Kerngruppen auf die effektive Moleküllänge wurden wie bereits in Kapitel 5 für **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** auch für **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** Röntgenweitwinkelmessungen an orientierten Monodomänen durchgeführt, um daraus den Orientierungsordnungsparameter S_2 und den Tiltwinkel θ_χ zu bestimmen und schließlich die effektive Moleküllänge L_{eff} mit Gleichung (29) zu berechnen.

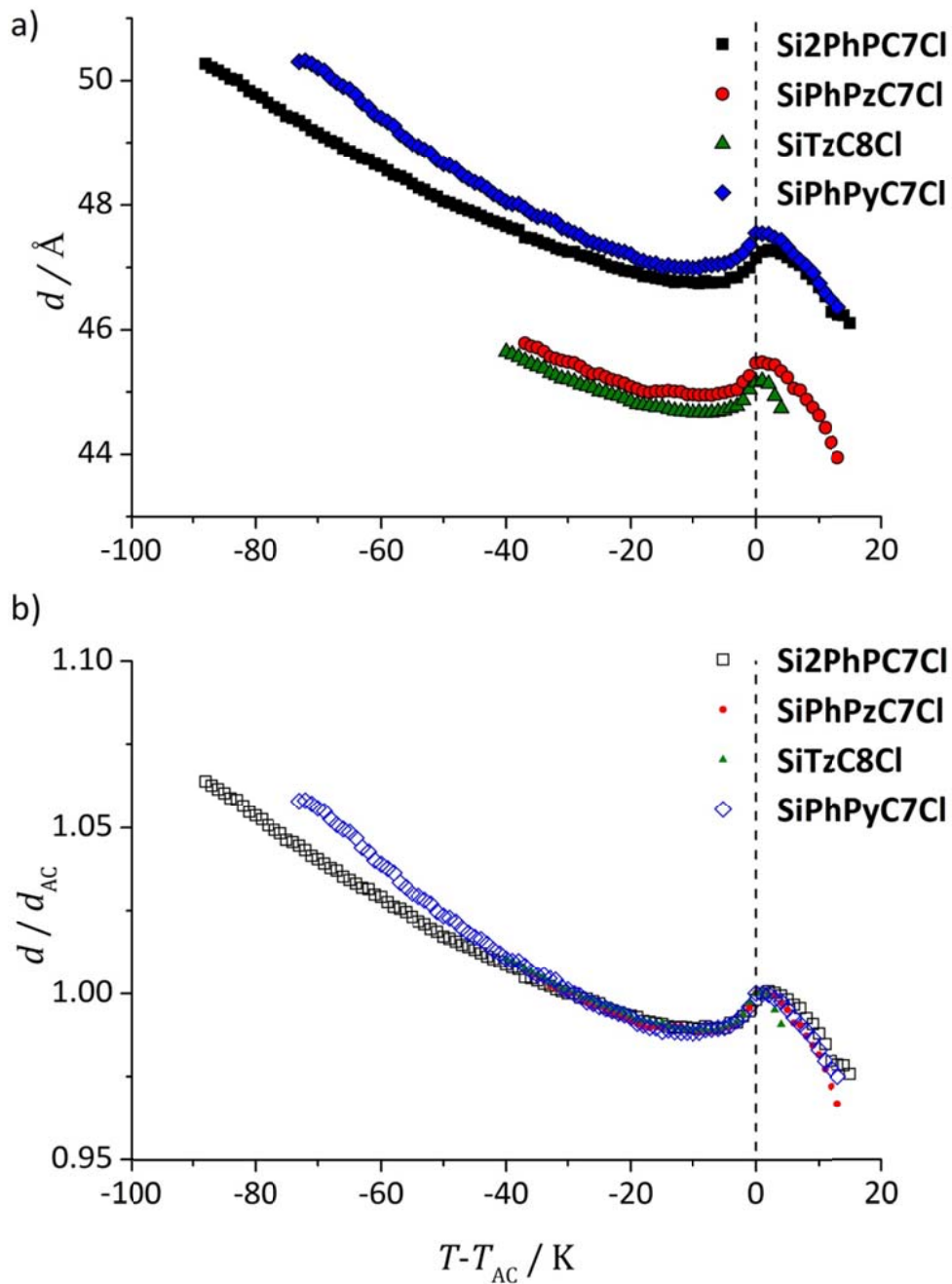


Abbildung 58: Vergleich der smektischen Schichtdicken (gefüllte Symbole) und der reduzierten Schichtdicken $d(T)/d(T_{AC})$ (offene Symbole) gegen die relative Temperatur ($T - T_{AC}$) der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl** (Quadrat), **SiPhPzC7Cl** (Kreis), **SiTzC8Cl** (Dreieck) und **SiPhPyC7Cl** (Raute) gemessen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung im Abkühlen.

Überraschenderweise ist der röntgenographisch ermittelte Tiltwinkel θ_χ im Gegensatz zu dem optischen Tiltwinkel θ_{opt} für alle vier ungefähr gleich groß (siehe Abbildung 60). Dies lässt darauf schließen, dass in diesen Flüssigkristallen die Polarisierbarkeitshauptachse von der Trägheitsachse abweicht. Es ist bekannt, dass die Trägheitsachse \hat{I} und die Polarisierbarkeitshauptachse \hat{a} in den meisten Molekülen nicht aufeinander liegen.

Tabelle 3: De Vries Kennzahl R der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl**, **SiPhPzC7Cl**, **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** berechnet aus der Schichtdicke am A-C-Phasenübergang d_{AC} , der Schichtdicke in der SmC-Phase d_C und dem optischen Tiltwinkel θ_{opt} jeweils 10 K unterhalb des Phasenübergangs ($T - T_{AC} = -10K$).

	$d_{AC} / \text{Å}$	$d_C(T - T_{AC} = -10K) / \text{Å}$	$\theta_{opt} (T - T_{AC} = -10K) / ^\circ$	R
Si2PhPC7Cl	47.3	46.8	19.5	0.42
SiPhPzC7Cl	45.2	45.0	24.1	0.35
SiTzC8Cl	45.2	44.7	26.9	0.31
SiPhPyC7Cl	47.6	47.0	22.3	0.39

Der optische Tiltwinkel dieser Materialien ist daher oftmals größer als der mit röntgenographischen Methoden bestimmte, was mit der Zickzackform des Moleküls erklärt wurde [71]. Abbildung 59 zeigt schematisch ein Molekül mit solch einer Zickzackkonformation. Dabei schließen bei solch einer Konformation die Trägheitsachse \hat{I} und die Polarisierbarkeitshauptachse \hat{a} den Winkel Δ_0 ein. Da die aromatischen Kerngruppen in der smektischen C-Phase stärker geneigt sind als die Moleküllängsachse, ergibt sich bei den röntgenographischen Methoden, welche sich auf die Trägheitsachse \hat{I} beziehen ein kleinerer Tiltwinkel als bei den optischen Methoden, welche sich auf die Polarisierbarkeitshauptachse \hat{a} beziehen. Da sich die optischen Tiltwinkel von den röntgenographisch ermittelten Tiltwinkel sowohl bei dem **SiTzC8Cl**, als auch bei **SiPhPzC7Cl** und **SiPhPyC8Cl** unterscheiden, bedeutet das, dass bei diesen Kerngruppen die Neigung der optischen Achse größer ist als die Neigung der Trägheitsachse und damit auch der Winkel Δ_0 größer ist.

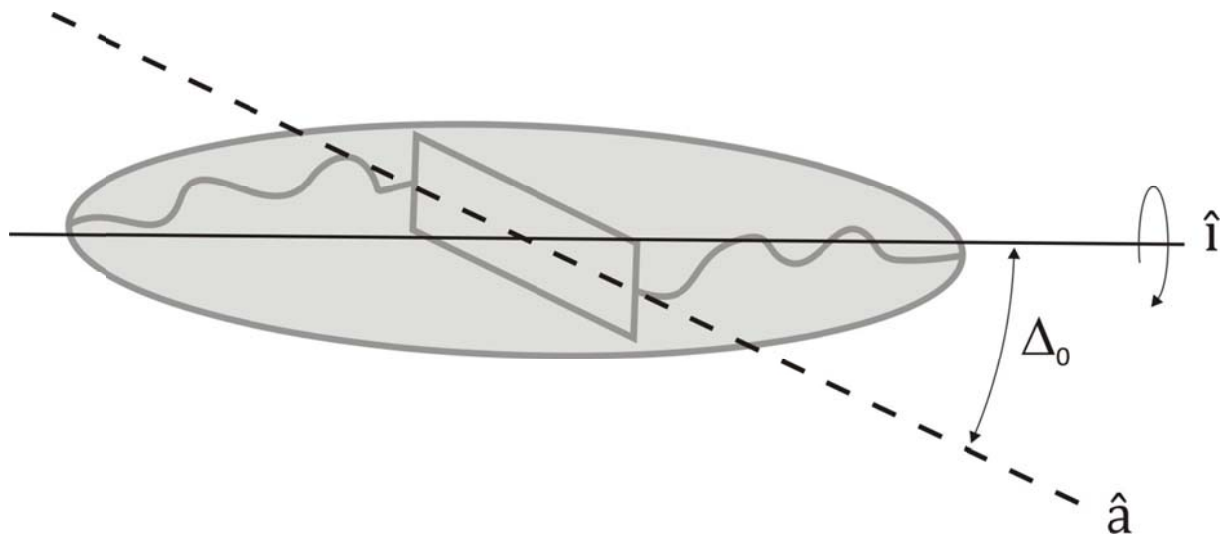


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Winkels Δ_0 zwischen der Trägheitsachse \hat{I} und der Polarisierbarkeitshauptachse \hat{a} in einem Molekül mit einer Zickzackform. (nach [72])

In Abbildung 61 ist der Orientierungsordnungsparameter der vier Substanzen dargestellt. Alle vier Substanzen zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf des Orientierungsordnungsparameters. Die Tatsache, dass sowohl der Tiltwinkel als auch der Verlauf des Orientierungsordnungsparameters im Wesentlichen für alle vier Substanzen identisch ist, erklärt auch warum die reduzierte Schichtdicke der vier Substanzen ebenfalls gleich groß ist. Die effektive Moleküllänge zeigt dabei sowohl für **Si2PhPC7Cl** und **SiPhPzC7Cl** als auch für **SiTzC8Cl** und **SiPhPyC7Cl** kaum eine Temperaturabhängigkeit (Abbildung 62). Jedoch unterscheiden sich die absoluten effektiven Moleküllängen um 1-2 Å. Somit kann der de Vries Charakter durch stärker SmC-fördernde Kerngruppen nur deshalb optimiert werden, da sich hier nur der optische Tiltwinkel bei gleichbleibender Schichtschumpfung erhöht.

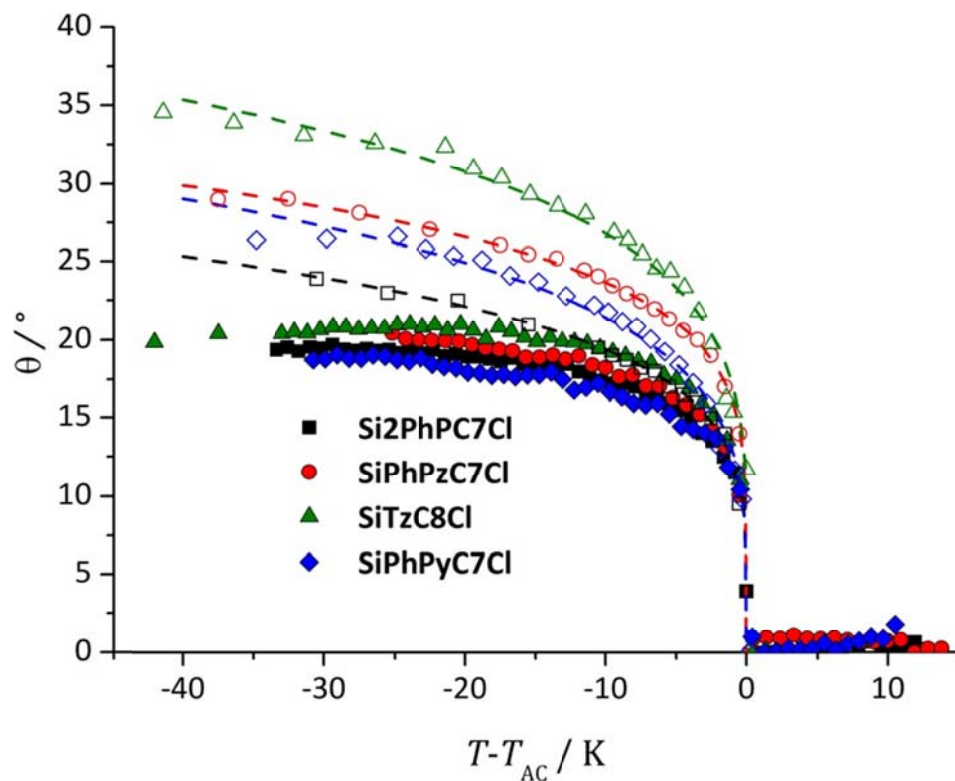


Abbildung 60: Vergleich des röntgenographisch ermittelten Tiltwinkels θ_x abhängig von der relativen Temperatur $(T - T_{AC})$ der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl** (Quadrat), **SiPhPzC7Cl** (Kreis), **SiTzC8Cl** (Dreieck) und **SiPhPyC7Cl** (Raute) gemessen im Abkühlen. Die offenen Symbole mit den gestrichelten Linien zeigen zum Vergleich den Verlauf des optischen Tiltwinkels, der für alle Substanzen deutlich größer ist.

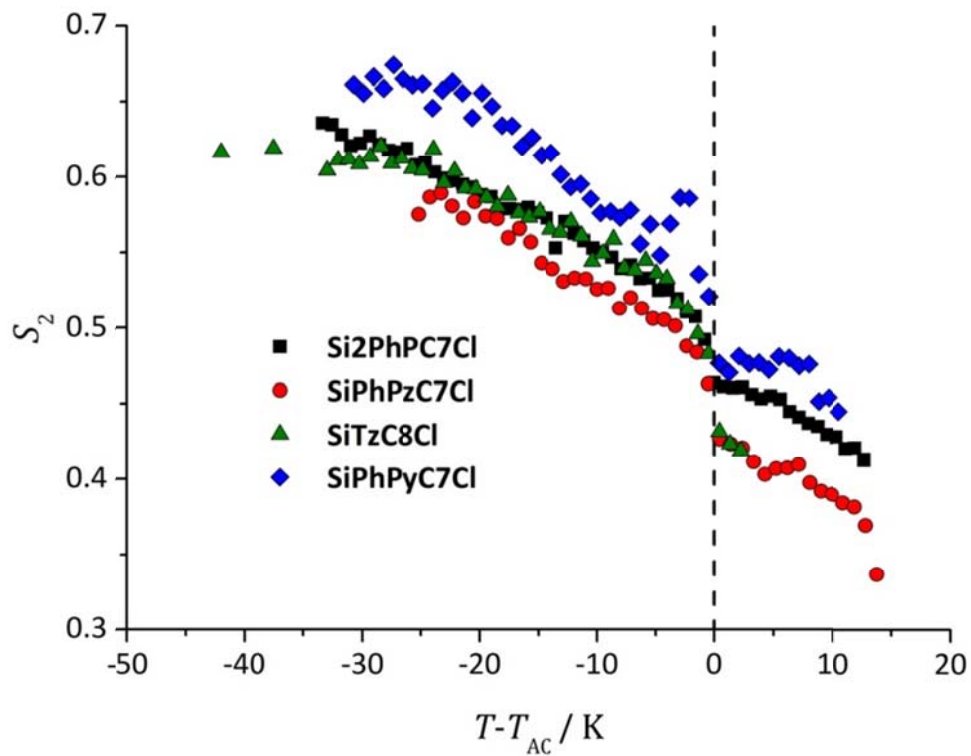


Abbildung 61: Vergleich des nematischen Ordnungsparameters S_2 der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl** (Quadrat), **SiPhPzC7Cl** (Kreis), **SiTzC8Cl** (Dreieck) und **SiPhPyC7Cl** (Raute) gemessen im Abkühlen.

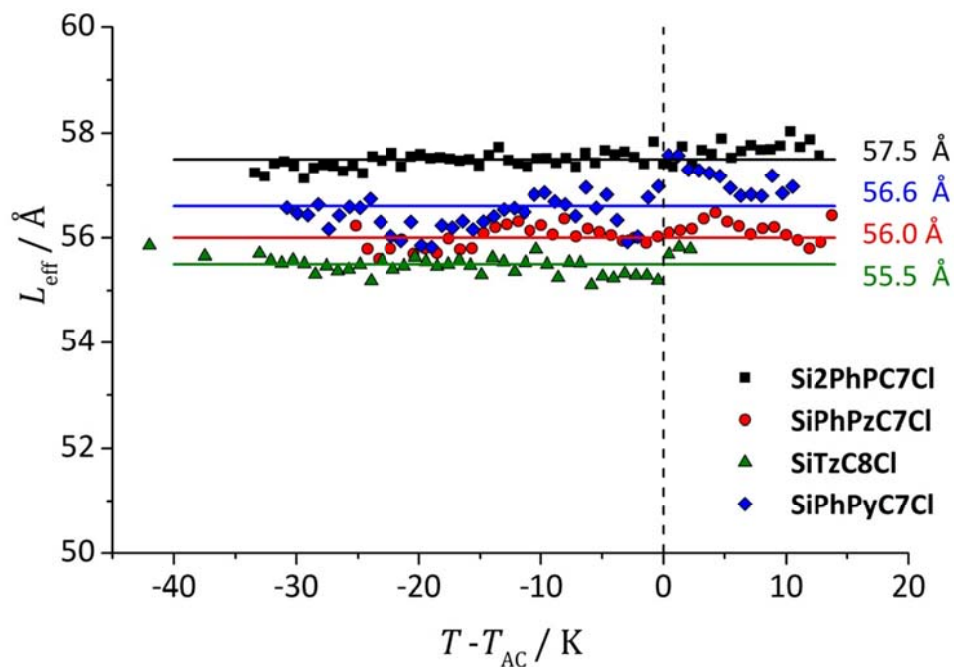


Abbildung 62: Vergleich der effektiven Moleküllängen der vier Substanzen **Si2PhPC7Cl** (Quadrat), **SiPhPzC7Cl** (Kreis), **SiTzC8Cl** (Dreieck) und **SiPhPyC7Cl** (Raute) gemessen im Abkühlen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass durch die Kombination sowohl von SmA- und SmC-fördernden Strukturelementen innerhalb eines Moleküls, als auch von SmA- und SmC-fördernden Komponenten innerhalb einer Mischung der de Vries Charakter erhöht werden kann.

Bei den untersuchten frustrierten Mischungen wird zwar mit zunehmender Destabilisierung der SmC-Phase der de Vries Charakter kontinuierlich erhöht, jedoch wird dabei auch kontinuierlich der Tiltwinkel erniedrigt. Die nanosegregierten Reinsubstanzen dagegen zeigen trotz eines de Vries Charakters von über 60%, immer noch einen optischen Tiltwinkel von über 20°. Daraus lässt sich schließen, dass die Siloxanendgruppen einen entscheidenden Beitrag zu einem optimalen de Vries Verhalten liefern. Dies bestätigt, dass neben der niedrigen Orientierungsfernordnung auch eine hohe Translationsfernordnung, den Ordnungs-Unordnungsübergang begünstigt. **SiTzC8Cl** zeigt hier den größten optischen Tiltwinkel von fast 27° bei $T - T_{AC} = -10$ K und hat daher einen de Vries Charakter von fast 70%.

Deutlich wird der Unterschied zwischen nanosegregierten Flüssigkristallen, frustrierten Mischungen und konventionellen Flüssigkristallen, durch Vergleich der reduzierten Schichtschumpfung mit der vom optischen Tiltwinkel erwarteten reduzierten Schichtschumpfung. Abbildung 63 zeigt diesen Vergleich repräsentativ für den nanosegregierten Flüssigkristall **SiTzC8Cl**, für eine frustrierte Mischung ($x(\mathbf{5PhPC8}) = 0.39$) des Systems **5PhPC8/PhPzC8** und für das konventionelle Vergleichsmaterials **2PhPC8**. Wie bereits in Kapitel 1 für das konventionelle Material TBBA gezeigt wurde (Abbildung 5), gibt es auch bei **2PhPC8** keinen Unterschied zwischen den experimentellen Werten und den aus dem Tiltwinkel berechneten (schwarze Linie vs. schwarze Kreise in Abbildung 63). Sowohl bei der frustrierten Mischung als auch bei **SiTzC8Cl** weicht analog zum de Vries Material **FA-006** (Abbildung 6) die experimentelle Schichtschumpfung deutlich von der vom Tiltwinkel erwarteten Schichtschumpfung ab. Am deutlichsten ist hier der Unterschied bei dem nanosegregierten Flüssigkristall **SiTzC8Cl** (blaue Linie vs. blaue Dreiecke in Abbildung 63). Der Unterschied bei **SiTzC8Cl** ist auch unter anderem deshalb so groß, weil der optische Tiltwinkel θ_{opt} im Vergleich zu dem aus den Röntgenweitwinkelmessungen berechneten Tiltwinkel θ_{χ} wesentlich größer ist und diesen bei tiefen Temperaturen sogar um bis zu 15° übersteigt.

Zusammenfassend kann folgendes herausgestellt werden:

- der de Vries Charakter kann durch das Ausbalancieren von SmA- und SmC-fördernden Elementen ausgereizt werden.
- die Nanosegregation spielt dabei jedoch eine wesentliche Rolle.
- Durch bestimmte Kerngruppen, wie beispielsweise einer Thiadiazolgruppe, kann die Zickzackkonformation des Moleküls in der smektischen C-Phase begünstigt werden. Dies hat zur Folge, dass das Material einen größeren optischen Tiltwinkel aufweist, ohne dabei eine größere Schichtschumpfung zu zeigen.

Letztendlich kann man daraus schließen, dass neben der hohen Translationsordnung und der niedrigen Orientierungsordnung der de Vries-Charakter zusätzlich durch Entkopplung der Trägheitsachse mit der optischen Achse begünstigt werden kann.

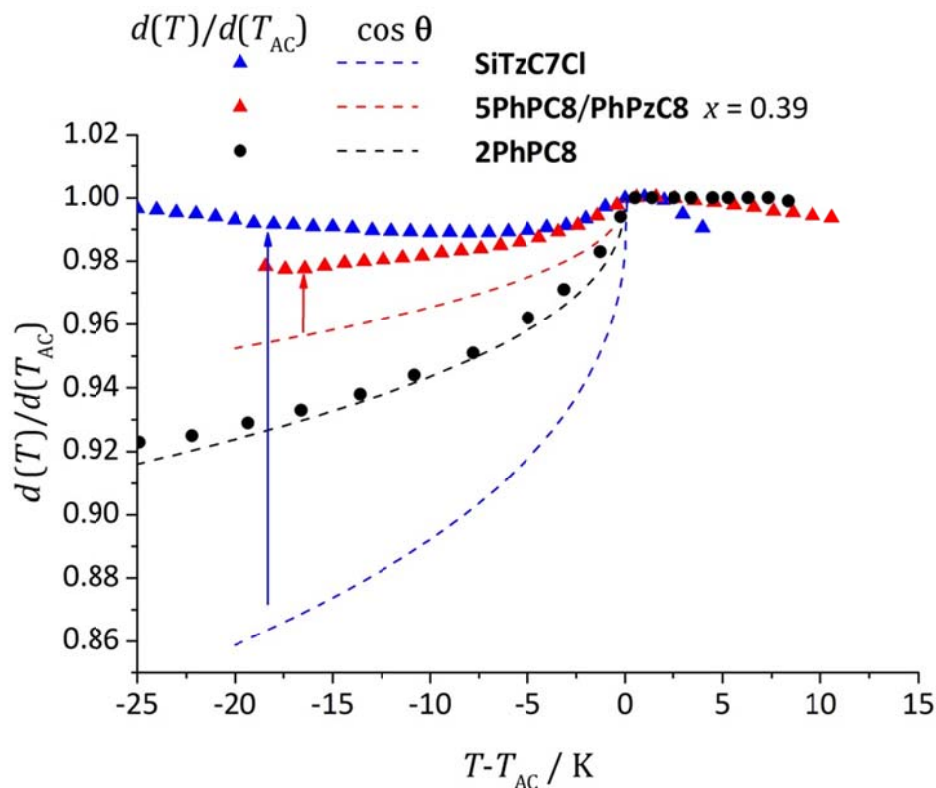


Abbildung 63: Vergleich der reduzierten Schichtdicke $d(T)/d(T_{AC})$ des nanosegregierten Flüssigkristalls vom de Vries-Typ **TzC7Cl**, der Mischung **5PhP/PhPzC8** $x(\text{5PhP}) = 0.39$ (rote Dreiecke) mit dem konventionellen Flüssigkristall **2PhPC8** (schwarze Kreise, aus [63]). Der Unterschied zwischen der experimentell erhaltenen Schichtschumpfung und der von dem optischen Tiltwinkel erwarteten Schichtschumpfung $\cos \theta$ (gestrichelte Linie) ist für die frustrierte Mischung und den nanosegregierten Flüssigkristall sehr viel größer als für das konventionelle Vergleichsmaterial **2PhPC8**.

7 Teil C: Ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation in einem Flüssigkristall vom de Vries-Typ

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [39] wurde eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation P_s eines nanosegregierten ferroelektrischen Flüssigkristalls mit einer chiralen Epoxid Gruppe **E6** (siehe Kapitel 4) beobachtet, deren Ursprung zunächst nicht geklärt werden konnte. Tiltwinkel und Spontanpolarisation von **E6** in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 64 gezeigt.^{IX} In der SmA*-Phase ist auch bei hohen Feldstärken kein induzierter Tiltwinkel^X [73] zu beobachten. Am A*-C*-Phasenübergang verhält sich der Tiltwinkel, wie bei einem Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten, unstetig und steigt sprunghaft um ca. 30° an. Die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation verhält sich aber in folgender Hinsicht ungewöhnlich:

1. Bei sinkender Temperatur steigt P_s mit einem konvexen Kurvenverlauf weiter an, obwohl der Tiltwinkel nahezu konstant bleibt. Dies scheint widersprüchlich zu den gängigen Theorien der SmC*-Phase, die stets eine Kopplung von P_s und θ annehmen [74].
2. Die Spontanpolarisation steigt am A*-C*-Phasenübergang beginnend bei null stetig an, was für einen Phasenübergang erster Ordnung ungewöhnlich ist und eigentlich für einen Phasenübergang 2. Ordnung zu erwarten wäre.

Wie bereits im Kapitel 1.2 erläutert, ist in der üblichen phänomenologischen Theorie die spontane elektrische Polarisation proportional zum Tiltwinkel (siehe Gleichung (7)):

$$P_s = P_0 \sin \theta \approx P_0 \theta. \quad (36)$$

Bei konstantem Tiltwinkel müsste jedoch auch die spontane elektrische Polarisation konstant sein (siehe schwarze durchgezogene Linie in Abbildung 64). Da die Symmetrieänderung von SmA* zu SmC* vom Tiltwinkel bestimmt wird, ist dieser der primärer Ordnungsparameter, während die Spontanpolarisation nur ein sekundärer Ordnungsparameter ist. Diese Eigenschaft ist mit uneigentlichen ferroelektrischen Festkörpern vergleichbar. So erfolgt beispielsweise bei Gadoliniummolybdat ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) der Phasenübergang in die ferroelekt-

^{IX} Die dargestellten Daten wurden entsprechend der in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 beschriebenen experimentellen Bedingungen erhalten und weichen nur im Bereich der Messgenauigkeit von den bereits in meiner Diplomarbeit bei niedrigeren Feldstärken und in dicken Zellen gemessenen Daten ab [39].

^X Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Rotation um die Moleküllängsachse verzerrt und es wird eine zusätzliche Polarisation δP induziert. Da der Tiltwinkel an die Polarisation gekoppelt ist, ändert sich damit auch dieser um den elektrisch induzierten Tiltwinkel $\delta\theta$. Auch wenn in der SmA*-Phase kein makroskopischer Tiltwinkel vorhanden ist, so entsteht beim Anlegen eines elektrischen Feldes ein elektroklin induzierter Tiltwinkel von $\theta = \delta\theta$. Dieser Effekt wird elektrokliner Effekt genannt und ist damit eine direkte Kopplung des Direktors mit einem angelegten elektrischen Feld.

rische Phase aufgrund einer Drehung der MoO_4 -Tetraeder. Das Auftreten der Spontanpolarisation ist dabei nur ein Nebenprodukt dieser MoO_4 -Drehung [75].

Im Gegensatz dazu sind bei den sogenannten eigentlichen Ferroelektrika starke dipolare Wechselwirkungen die treibende Kraft für die Bildung der ferroelektrischen Phase. Hier führen starke Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen zu einer Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase und die Spontanpolarisation ist somit primärer Ordnungsparameter.

Auch in ferroelektrischen Flüssigkristallen können dipolare Wechselwirkungen einen gewissen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation haben. Der einfache Zusammenhang zwischen P_s und θ in Gleichung (36) trifft oft nur für kleine Tiltwinkel zu (siehe z. B. in [76]). Für größere Tiltwinkel können Abweichungen von der Linearität beobachtet werden, da die Spontanpolarisation schneller mit abnehmender Temperatur ansteigt als der Tiltwinkel [77, 78]. Diese Abweichungen wurden durch Berücksichtigung von dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkungen u. a. von Stegemeyer *et al.* mit folgender Gleichung beschrieben [79].

$$P_s = \frac{A_1}{T} \theta + \frac{A_1 A_2}{T^2} \theta^3, \quad (37)$$

wobei sich die in erster Näherung temperaturunabhängigen Kopplungskonstanten A_1 und A_2 auf die dipolare (A_1) bzw. die quadrupolare (A_2) Ordnung beziehen. Allerdings würde auch hier bei konstantem Tiltwinkel die Steigung von P_s nicht mit abnehmender Temperatur zunehmen (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 64). Somit scheinen in dem Flüssigkristall **E6** weitere Ordnungsphänomene eine Rolle zu spielen, die neben der Molekülneigung und der dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkung die Spontanpolarisation erhöhen.

Daher wird zunächst als spezielle Grundlage eine molekulare Theorie von Osipov *et al.* in Kapitel 7.1. vorgestellt, welche später in Kapitel 7.2.1. zu Klärung des konvexen Temperaturverlaufs der spontanen elektrischen Polarisation herangezogen wurde. Das ungewöhnliche stetige Verhalten am A-C-Phasenübergang erster Ordnung konnte schließlich durch Mischungsexperimente geklärt werden. Diese zeigten, dass im Material **E6** zufällig eine Vorzeicheninversion der spontanen elektrischen Polarisation auf den A-C-Phasenübergang trifft, was zunächst in Kapitel 7.2.2. für ein System beschrieben wird. In einem weiteren System konnte zudem noch der Einfluss der Nanosegregation auf die Konzentrationsabhängigkeit der Inversionstemperatur der spontanen elektrischen Polarisation ermittelt werden (siehe Kapitel 7.2.3.).

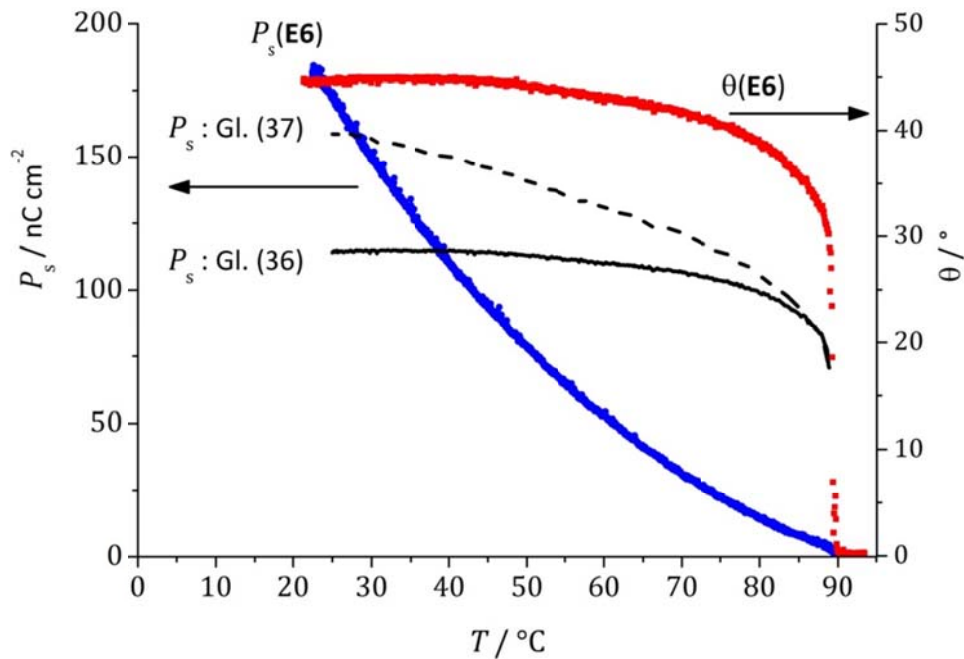


Abbildung 64: Spontane elektrische Polarisation P_s (blau) und Tiltwinkel θ (rot) von **E6** gemessen bei 18.75 V/ μm . Am Übergang in die SmC*-Phase springt θ auf einen Wert von 30° während P_s zunächst stetig von Null ansteigt. Eine andere Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation zeigen im Vergleich dazu Beispielkurven berechnet aus den Tiltwinkeldaten von **E6**: zum einen für die übliche phänomenologische Theorie (durchgezogene schwarze Linie, nach Gleichung (36)) und zum anderen unter Berücksichtigung von dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkungen (gestrichelte schwarze Linie, nach Gleichung (37)).

7.1 Spezielle Grundlage: molekulare Theorie

Die ferroelektrische Ordnung der SmC*-Phase wurde von Osipov *et al.* mittels einer molekulare Theorie beschrieben [80, 81, 82]. Dabei verwenden sie ein einfaches Modell für chirale Moleküle, welches in Abbildung 65 dargestellt ist. Ein Molekül besteht in diesem Modell aus einem harten, uniaxialen Kern mit einem Paar von azentrischen Dipolen μ^+ und μ^- , welche außerhalb des Schwerpunkts liegen, deren longitudinale Komponenten entgegengesetzt gleich groß sind und deren transversale Komponenten senkrecht aufeinander stehen^{XI}. Diese Anordnung ist sowohl polar, chiral als auch biaxial^{XII}.

Das Gesamtdipolmoment $\mu_{\perp} = (\mu^+ + \mu^-)$ liegt in der Richtung des Einheitsvektors $\mathbf{c} = (\mathbf{e}^+ + \mathbf{e}^-)/\sqrt{2}$ und ist somit rein transversal. Die andere kurze Molekülachse liegt hierzu senkrecht $\mathbf{b} = (\mathbf{e}^+ - \mathbf{e}^-)/\sqrt{2}$.

^{XI} Longitudinal und transversal bezeichnen hier parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse \mathbf{a} .

^{XII} Molekulare Biaxialität kann durch unterschiedliche Faktoren wie Form, Polarisierbarkeit und Ladungsverteilung erzeugt werden. In diesem Modell erhält man die Biaxialität aufgrund der transversalen Komponente des azentrischen Dipolpaars [82].

Die Spontanpolarisation als mittlere transversale Dipoldichte wird zunächst allgemein durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\mathbf{P}_s = \rho \langle \boldsymbol{\mu}_\perp \rangle = \rho \Delta_\mu \langle \mathbf{a} \times \mathbf{b} \rangle = \rho \Delta_\mu \int (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) f_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}) d\mathbf{a} d\mathbf{b}, \quad (38)$$

wobei ρ die Anzahldichte der Moleküle pro Volumeneinheit ist. Das mittlere transversale Gesamtdipolmoment $\langle \boldsymbol{\mu}_\perp \rangle$ ergibt sich aus dem Mittelwert des Kreuzprodukts aus langer und kurzer Molekülachse \mathbf{a} und \mathbf{b} und dem pseudoskalaren Faktor Δ_μ , welcher das Vorzeichen bei einer Rauminversion ändert und somit die molekulare Chiralität in diesem Modell beinhaltet. Bei Annahme einer Boltzmann-Verteilung erhält man für die Orientierungsverteilung der Mesogene mit den Richtungsvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} :

$$f_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{U_{MF}(\mathbf{a}, \mathbf{b})}{k_B T} \right]. \quad (39)$$

In dieser Gleichung ist Z die Zustandssumme, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und U_{MF} die potentielle Energie des Mesogens in der Näherung des mittleren Feldes (engl. *mean-field approximation*).

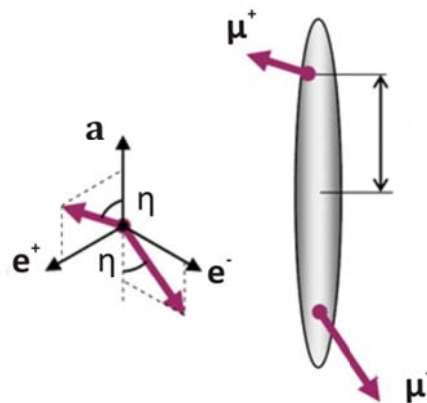


Abbildung 65: Schematische Darstellung eines Moleküls mit einem Paar von azentrischen Dipolen $\boldsymbol{\mu}^+$ und $\boldsymbol{\mu}^-$, welche jeweils in zueinander senkrechten Ebenen liegen und die molekulare Chiralität, Polarität und Biaxialität generieren. Der Einheitsvektor \mathbf{a} , welcher die Orientierung der Moleküllängsachse definiert, schließt dabei mit den beiden Dipolen jeweils den Winkel η ein. Die Einheitsvektoren \mathbf{e}^+ und \mathbf{e}^- stehen senkrecht zu \mathbf{a} und parallel zur $(\boldsymbol{\mu}^+, \mathbf{a})$ - bzw. $(\boldsymbol{\mu}^-, \mathbf{a})$ -Ebene (aus [81]).

In diesem *mean-field* Potential berücksichtigt Osipov neben einem Maier-Saupe-Potential $U_{MF}(\mathbf{a})$, das – wie in der nematischen Phase – eine Parallelorientierung der Moleküllängsachsen \mathbf{a} verursacht, insgesamt drei Mechanismen, die zu einer spontanen elektrischen Polarisation der Phase führen:

1. *Chiralität*: Neigen sich chirale Moleküle einer smektischen Phase relativ zur Schichtnormalen, wird das Rotationspotential der Moleküle um ihre langen Achsen asymmetrisch verzerrt, so dass entgegengesetzte Dipolorientierungen nicht mehr energetisch äquivalent sind und daraus eine spontane elektrische Polarisation der Phase resultiert. Die Verzerrung des Potentials und damit auch die spontane Polarisation wachsen mit zunehmender Molekülneigung an (Polarisations-Tilt-Kopplung). Mithin ist in diesem Fall die spontane Polarisation eine sekundäre Folge der (primären) Molekülneigung. Dieser Fall *uneigentlicher* Ferroelektrizität liegt der klassischen molekularen Theorie ferroelektrischer SmC* Phasen zugrunde und wird bislang als der maßgebliche Faktor für die spontane Polarisation der SmC* Phase betrachtet.
2. *Polarität*: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den transversalen Dipolen führen zu einer makroskopischen Ausrichtung der Dipole in ihrem eigenen Dipol-Feld und damit zur spontanen Polarisation. Dies ist der klassische Fall *eigentlicher* Ferroelektrizität, wie man sie häufig in anorganischen Kristallen findet. Da aber die Volumina mesogener organischer Moleküle im Vergleich zu den Volumina typischer Elementarzellen anorganischer Kristalle vergleichsweise groß sind, ist hier die Dipoldichte und damit der mittlere Abstand und die Wechselwirkung benachbarter Dipole eher gering. Daher sollte dieser Mechanismus in SmC* Phasen eigentlich keine dominierende Rolle spielen.
3. *Biaxialität*: Weicht die mittlere Gestalt der mesogenen Moleküle deutlich von der Gestalt eines uniaxialen Rotationszylinders ab (Biaxialität), so führen sterische Wechselwirkungen bei einer immer dichter werdenden flüssigkristallinen Packung schließlich zu einer Einschränkung der Rotation um die lange Molekülachse und damit zu einer Ausrichtung der kurzen Molekülachsen sowie der transversalen Dipole. Die damit einhergehende spontane Polarisation der Phase ist eine sekundäre Folge der sterisch bedingten Ausrichtung der kurzen Molekülachsen, so dass auch hier ein Mechanismus *uneigentlicher* Ferroelektrizität vorliegt.

Unter Berücksichtigung dieser Mechanismen formuliert Osipov schließlich den Potentialansatz [81]:

$$U_{MF}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = U_{MF}(\mathbf{a}) + w_5 [A\theta + BP_s + CV_T](\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{t}), \quad (40)$$

in dem \mathbf{k} die Schichtnormale und \mathbf{t} den Schichtvektor in Richtung der Tiltenebene senkrecht zur Schichtnormalen bezeichnen. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist durch den Faktor w_5 gegeben. Der zweite Term mit dem Parameter $A = \cot \eta$ berücksichtigt die klassische Kopplung zwischen Polarisation P_s und dem Tiltwinkel θ . Der dritte Term mit dem Pa-

parameter $B = (\sqrt{2}/2)\rho^{-1} \Delta_\mu^{-1}$ beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Der biaxiale Beitrag wird durch den letzten Term mit dem Parameter $C = \sqrt{2}/2$ und dem biaxialen Tiltordnungsparameter V_Γ beschrieben. Weitere Einzelheiten zu diesem *mean-field*-Potential finden sich in Ref. [82].

Gleichung (40) kann nun in die Gleichung (39) und diese schließlich in (38) für die spontane elektrische Polarisation eingesetzt werden, welche dann numerisch berechnet werden kann [81, 82]. Einige Ergebnisse in [81] zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation tatsächlich sehr unterschiedlich zu der des Tiltwinkels sein kann und damit ein linearer Anstieg der Spontanpolarisation bei gesättigtem Tilt beschrieben werden kann.

Um Gleichung (38) analytisch lösen zu können, wurden weitere Vereinfachungen gemacht [83]. Wenn die Spontanpolarisation relativ klein ist, so muss die Kopplungskonstante w_5 sehr viel kleiner als $(k_B T)$ sein. Dadurch kann der Boltzmann-Term in Gleichung (39) für die Verteilungsfunktion nach $w_5/(k_B T)$ entwickelt werden. Wird die Reihenentwicklung nach dem ersten Term abgebrochen, erhält man die Spontanpolarisation näherungsweise als:

$$P_s = \frac{W\kappa}{k_B T} [\theta + BP_s + CV_\Gamma] \quad (41)$$

– mit $W = -w_5\rho\Delta_\mu$ ($w_5 < 0$) und $\kappa = \langle (\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{t}) \rangle_0$. Die Mittelung mit Hilfe der uniaxialen Verteilungsfunktion (39) führt schließlich zu:

$$P_s \approx \frac{W\kappa AV/k_B}{T - T_0} + \frac{W\kappa CV_\Gamma/k_B}{T - T_0} \quad (42)$$

– mit der charakteristischen Temperatur $T_0 = W\kappa B/k_B$.

Es ist wahrscheinlich, dass der erste Term der Gleichung dominiert und die Spontanpolarisation in einem kleinen Temperaturintervall unterhalb des A-C-Phasenübergangs ungefähr proportional zu dem Tiltwinkelordnungsparameter V und somit proportional zu dem Tiltwinkel θ ist.^{XIII} Trotzdem wird bei abnehmender Temperatur die Polarisation nach Gleichung (42) durch den Nenner $(T - T_0)$ im Allgemeinen schneller als der Tiltwinkel ansteigen. Die charakteristische Temperatur T_0 hat hier die Bedeutung einer virtuellen Phasenübergangstemperatur in eine eigentliche ferroelektrische Phase, wobei man annimmt, dass diese signifikant unterhalb der Kristallisationstemperatur liegt und damit praktisch niemals erreicht wird. Wenn aber T_0 nicht zu weit unterhalb der SmC*-Phase liegt, hat der Nenner $(T - T_0)$ einen großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Polarisation. Das bedeutet, dass

^{XIII} Das Potential des mittleren Feldes in der SmC-Phase ist u. a. vom Tiltwinkelordnungsparameter abhängig. Dieser ergibt sich aus dem statistischen Mittelwert $V = \langle \sin 2\gamma \cos \rho \rangle$, wobei die polaren und azimutalen Winkel γ und ρ die Orientierung der langen Molekülachse \mathbf{a} in der smektischen Schicht definieren.

die Spontanpolarisation trotz einer Sättigung des Tiltwinkels durch den Faktor $(T - T_0)^{-1}$ sehr stark ansteigen kann. Wenn die charakteristische Temperatur sehr weit unterhalb des SmC*-Phasenbereichs liegt, hat dies einen linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Polarisation zur Folge, was in sehr vielen Flüssigkristallen beobachtet wird.

Der zweite Term ist proportional zum biaxialen Tiltwinkelordnungsparameter V_T und ist analog zu der Polarisation proportional zu $V/(T - T_0)$. Somit kann der Quotient aus Spontanpolarisation und Tiltwinkel in folgender Form ausgedrückt werden:

$$\frac{P_s}{\theta} \approx \frac{A_0}{T - T_0} + \frac{B_0}{(T - T_0)^2}. \quad (43)$$

Mittels dieser Gleichung kann aus der Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation und des Tiltwinkels die virtuelle Übergangstemperatur T_0 in eine eigentliche ferroelektrische Phase abgeschätzt werden.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Analyse anhand der molekularen Theorie von Osipov *et al.*

Um die charakteristische Temperatur T_0 für **E6** zu ermitteln, werden im folgenden Abschnitt die Daten der elektro-optischen Untersuchungen mit der von Osipov *et al.* entwickelten molekularen Theorie analysiert. Die Anpassung der experimentellen Daten an Gleichung (43) ist in Abbildung 66 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Quotienten P_s/θ kann sehr gut durch die Gleichung (43) beschrieben werden. Dabei erinnert sie an ein Curie-Weiss Verhalten der dielektrischen Suszeptibilität oberhalb des Phasenübergangs in eine eigentliche ferroelektrische (kristalline) Phase. Die erhaltene charakteristische Temperatur T_0 liegt ca. 211 K unterhalb der A-C-Phasenübergangstemperatur T_{AC} . Daraus lässt sich schließen, dass die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation in **E6** von einem gewissen Vorwandelungseffekt in eine eigentliche ferroelektrische Phase beeinflusst ist.^{XIV}

^{XIV} Dabei spielt die Nähe der uneigentlichen ferroelektrischen SmC*-Phasen relativ zu dieser virtuellen eigentlichen ferroelektrischen Phase eine entscheidende Rolle. In einem strukturell ähnlichen Flüssigkristall, der sich lediglich in der Länge der Alkylketten unterscheidet, ist das nichtlineare Verhalten weniger ausgeprägt und die charakteristische Temperatur T_0 ist sehr viel niedriger [83].

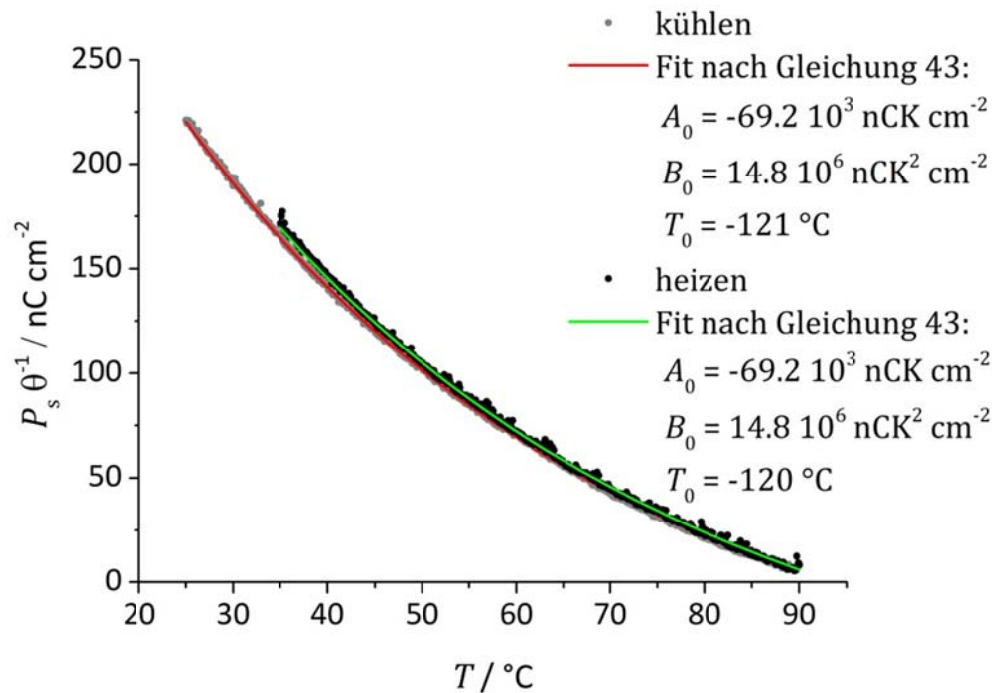


Abbildung 66: Temperaturabhängigkeit des Quotienten P_s/θ in **E6**. Die durchgezogene Linie entspricht der Näherungsgleichung (43).

Es ist jedoch noch unklar, welche molekularen Strukturelemente den Parameter T_0 beeinflussen. So ist bei strukturell sehr ähnlichen Flüssigkristallen, welche anstatt der Epoxidgruppe zwei Fluorsubstituenten an den zwei chiralen Zentren aufweisen, ein übliches ferroelektrisches Verhalten zu beobachten [83]. Mit einem empirischen Ansatz war zunächst die Erklärung, dass die Nanosegregation und die daraus resultierende hohe smektische Ordnung in Verbindung mit den starren Epoxidgruppen zu einer Ordnung der Dipolmomente entlang der Schichtnormalen führen, wodurch sich der Gleichgewichtsabstand der Dipole verringert. Durch diesen geringeren Abstand könnten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, im Gegensatz zu anderen ferroelektrischen Flüssigkristallen einen stärkeren Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation gewinnen und somit ist der Dipol-Dipol-Term in Gleichung (40) in solchen Flüssigkristallen nicht mehr zu vernachlässigen.

7.2.2 Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation in einem binären System

Die Tatsache, dass am Phasenübergang die Spontanpolarisation verschwindend klein ist, während der Tiltwinkel sprunghaft ansteigt, ist damit nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass am A-C-Phasenübergang zufällig auch eine Vorzeicheninversion der spontanen elektrischen Polarisation stattfindet. Es gibt nur wenige Beispiele für eine temperaturabhängige Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation in SmC*-Phasen. So wird dieses Phänomen sowohl in Einkomponentensystemen [84, 85, 86] als auch in binären Mischungen beobachtet [87]. Zunächst wurde die Vorzeicheninversion von Goodby *et al.* mit dem temperaturabhängigen Gleichgewicht zweier unterschiedlicher Konformere A und B erklärt, welche einen gegensätzlichen Beitrag $P_{s,A}$ und $P_{s,B}$ zum Vorzeichen der gesamten Spontanpola-

risation liefern [88, 89]. Das bedeutet, die Spontanpolarisation nimmt einen Wert von Null an, wenn $n_A P_{s,A} = n_B P_{s,B}$, wobei n_A und n_B die relative Anzahldichte der Spezies A oder B ist. Die geringe Rotationsbarriere zwischen den zwei Konformeren wäre in diesem Modell der Grund für die starke Temperaturabhängigkeit. Diese wäre dann die Grundvoraussetzung für eine Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs der SmC*-Phase. Beim vereinfachten Fall von zwei konkurrierenden Konformeren gilt dann für die Spontanpolarisation:

$$P_s = \{P_{s,A} e^{-\Delta E/KT} + (1 - P_{s,B} e^{-\Delta E/kT})\}(T - T_c)^a, \quad (44)$$

Neben der Vorstellung von konkurrierenden Konformeren gibt es allerdings noch alternative Interpretationen [90, 91, 92].

Um die Annahme der Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation am A-C-Phasenübergang in **E6** zu bestätigen, wurde eine binäre Mischung von **E6** mit einem strukturell ähnlichen achiralen Mesogen **Si2PhPC8Cl** untersucht (siehe Kapitel 4). Dieser achirale Flüssigkristall vom de Vries-Typ **Si2PhPC8Cl** wurde aufgrund der gleichen Phasensequenz und ähnlichen Phasenübergangstemperaturen ausgewählt. Dabei unterscheiden sich die beiden Mesogene in der Länge ($L(\mathbf{E6}) = 37.3 \text{ \AA}$ und $L(\mathbf{Si2PhPC8Cl}) = 44.6 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4, Abbildung 28), durch die chirale Epoxidgruppe und durch einen terminalen Chlorsubstituenten an der Alkylseitenkette.

Das Phasendiagramm der binären Mischung wurde mittels DSC und Polarisationsmikroskopie aufgenommen. In Abbildung 67 sind repräsentativ für die Mischungen die unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Texturbilder der Mischung mit $x(\mathbf{E6}) = 0.56$ dargestellt. Die Mischungen zeigen dabei meistens sowohl planare, als auch homöotrope Orientierungen. Die SmA*-Phase kann dabei in den Bereichen mit einer planaren Orientierung anhand ihrer typischen Fächertextur identifiziert werden, welche sich beim Übergang in die SmC*-Phase in eine gebrochene Fächertextur umwandelt (Abbildung 67c-d). Diese zeigt bereits unmittelbar nach dem Phasenübergang eine starke Farbänderung und damit eine plötzliche Änderung der Doppelbrechung, was typisch für de Vries-Materialien ist [19]. Die homöotropen Bereiche erscheinen in der SmA*-Phase pseudo isotrop und zeigen in der SmC*-Phase eine typische gräuliche Schlierentextur. Da die Kristallisationstemperatur lediglich im Abkühlen eindeutig zu erkennen war, wurden neben den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen DSC Messungen von allen Mischungen durchgeführt.

Die DSC Messungen wurden von Dr. Martin Kaller im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Laschat (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) durchgeführt. Abbildung 68 zeigt das Phasendiagramm der Mischung auf Basis der DSC Ergebnisse. Wie man es für strukturell ähnliche Substanzen erwartet, kann eine Mischbarkeit über den kompletten Konzentrationsbereich beobachtet werden. Der A*-C*-Phasenübergang ist über den ganzen Konzentrationsbereich erster Ordnung mit einer Enthalpieänderung zwischen 0.1 und

1.0 kJ/mol. Das eutektische Gemisch zeigt eine SmC^* -Phasenbreite von über 80 K und liegt bei ca. $x(\text{E6}) = 0.8$.

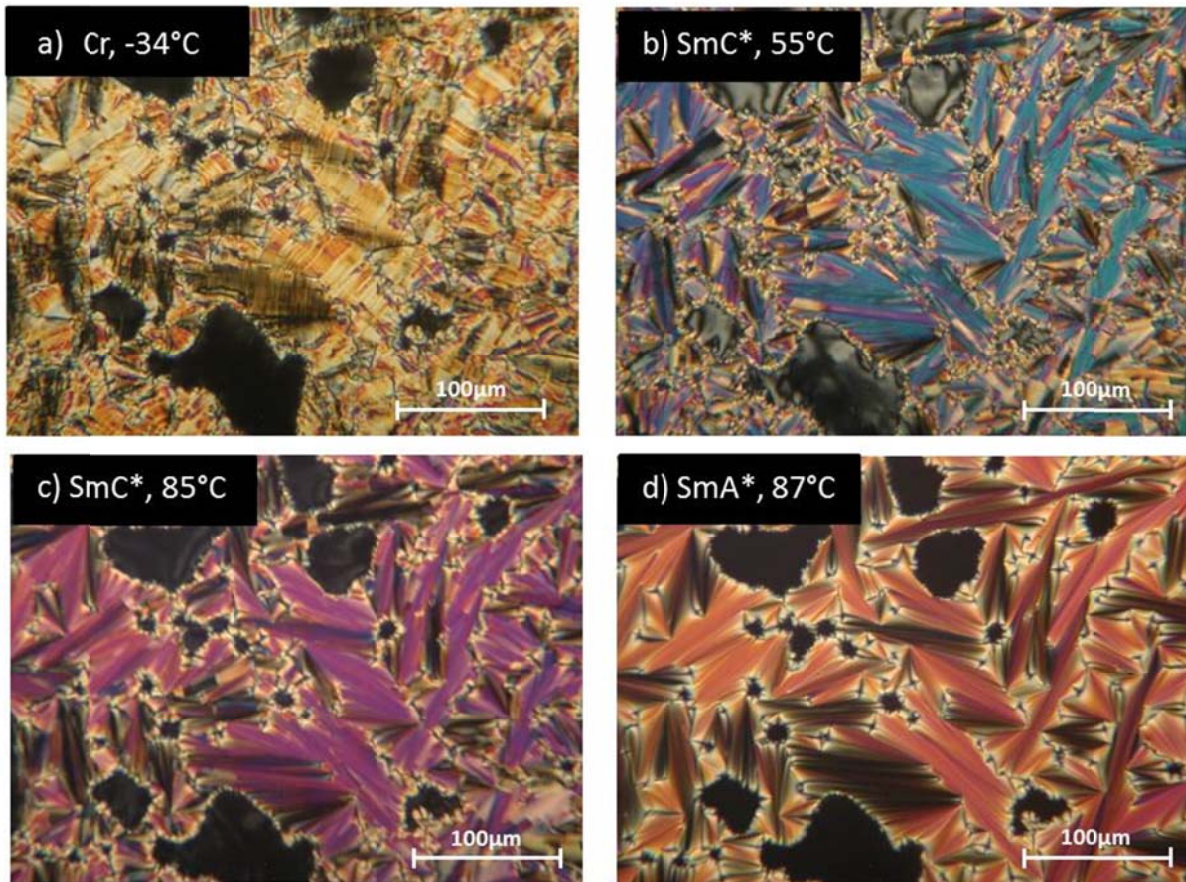


Abbildung 67: Aufnahmen zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Mischung **E6/Si2PhPC8Cl** $x(\text{E6}) = 0.56$ im Aufheizen. Die kristalline Phase (a) schmilzt bei ca. 0°C und es bildet sich nach einem breiten 2-Phasengebiet schließlich eine gebrochene Fächertextur der SmC^* -Phase (b). Bei weiterem Aufheizen zeigt sich innerhalb der SmC^* -Phase eine kontinuierliche Farbänderung (c). Beim Übergang in die Fächertextur der SmA^* Phase ändert sich die Farbe nochmal deutlich innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls (d).

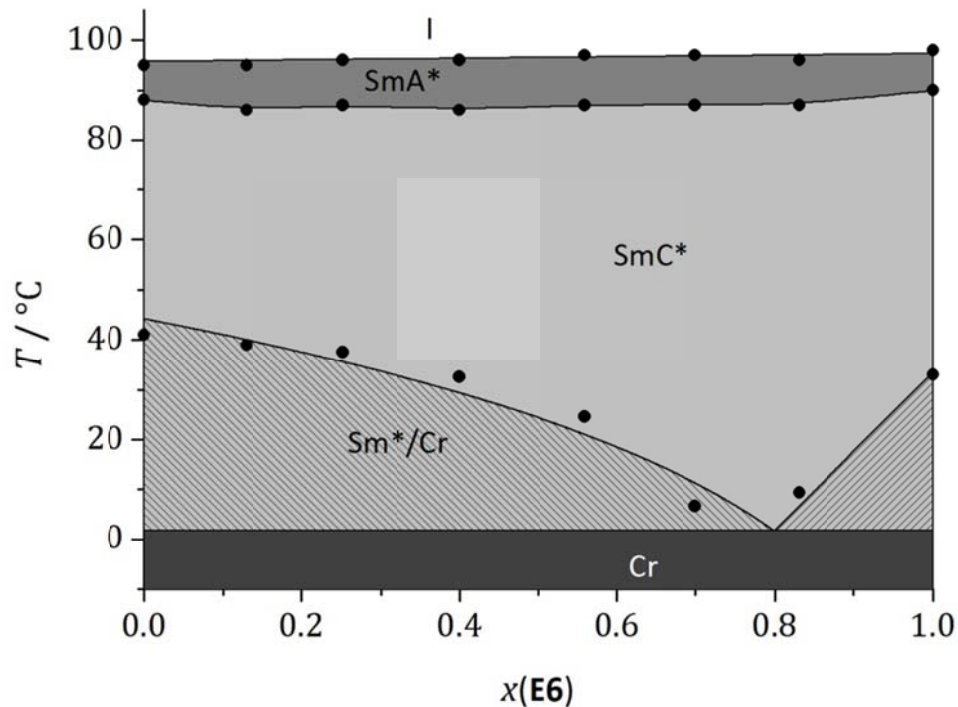


Abbildung 68: Phasendiagramm des binären Systems **E6/Si2PhPC8Cl** gemessen mittels DSC und Polarisationsmikroskopie im Aufheizen (die DSC-Messungen wurden von Dr. Martin Kaller im Institut für Organische Chemie durchgeführt). Die bei den Phasenumwandlungen erster Ordnung auftretenden Zweiphasengebiete konnten aufgrund ihrer kleinen Temperaturbreite nicht detektiert werden.

Auch bei dem Diffraktogramm des Reinstoffes **E6** in Abbildung 69 ist deutlich ein SmA*-SmC*-Phasenübergang erster Ordnung zu erkennen. Innerhalb der SmA* und der SmC*-Phase lässt sich nur ein Schichtreflex beobachten. Direkt am Phasenübergang konnten zwei Schichtreflexe der jeweiligen Phasen detektiert werden, was eine Koexistenz der beiden Phasen am Phasenübergang anzeigt. Am Phasenübergang von der SmA* in die SmC*-Phase fällt die Dicke der smektischen Doppelschichten sprunghaft um $1,1 \text{ \AA}$ von $d_A(T_{AC}) = 38,0 \text{ \AA}$ auf $d_C(T_{AC}) = 36,9 \text{ \AA}$ ab. Bei einem Tiltwinkel von 30° (siehe Abbildung 64) am Phasenübergang wäre jedoch eine Schrumpfung der smektischen Schicht um etwa 5 \AA zu erwarten. Somit hat **E6** mit $R(T_{AC}) = 0,56$ einen de Vries Charakter von fast 50%. Die smektische Schichtdicke (Symbole) über die gesamte SmA* und SmC*-Phasenbreite und die vom optischen Tiltwinkel erwartete Schichtschumpfung (Linien) sind in Abbildung 70 dargestellt. Die Kurven im Aufheizen und im Abkühlen differieren lediglich im Bereich der Messgenauigkeit ($\pm 0,5 \text{ \AA}$). Da sowohl der Reinstoff **E6** als auch **Si2PhPC8Cl** vom de Vries-Typ sind, zeigen auch deren Mischungen eine relativ zum optischen Tiltwinkel geringe Schichtschumpfung. In Abbildung 71 sind die Ergebnisse der SAXS-Messungen für alle Mischungen zusammengefasst. Beide Flüssigkristalle bilden partielle Doppelschichten, weshalb die Schichtdicke in der SmA-Phase größer als die Moleküllänge ist. Da das Mesogen **Si2PhPC8Cl** jedoch länger ist, nimmt die Schichtdicke mit zunehmender Konzentration von **E6** gemäß der Diele Additivitätsregel [67] ab (siehe Abbildung 72).

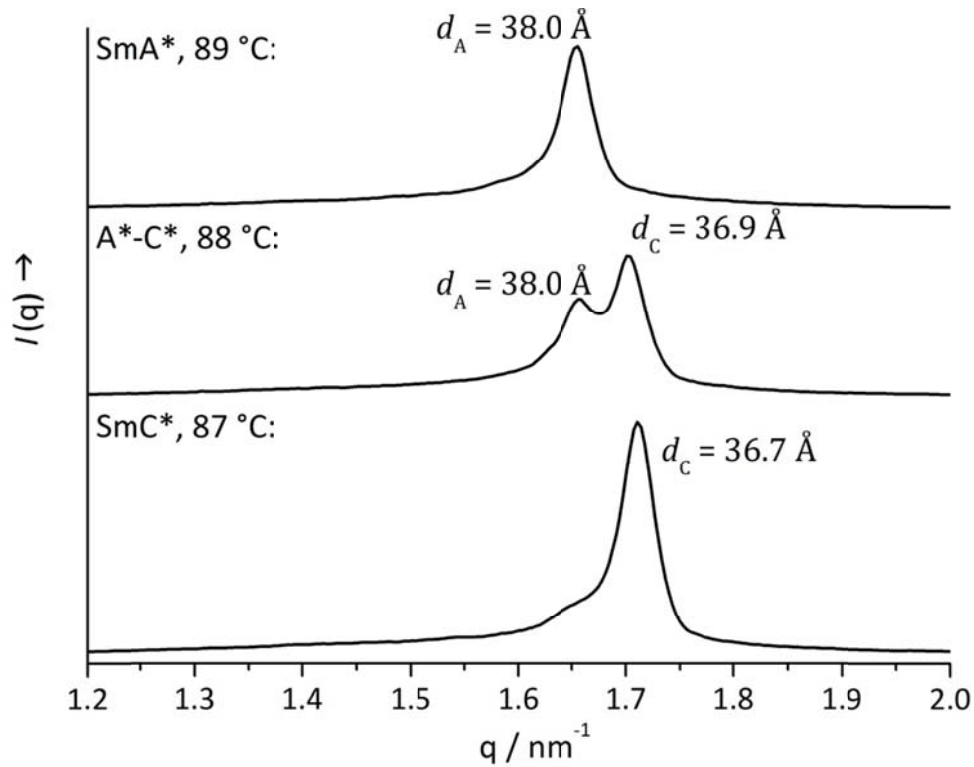


Abbildung 69: Diffraktogramme am SmC*-SmA*-Phasenübergang von E6. Die Koexistenz der beiden Phasen am Übergang erster Ordnung wird durch die zwei Schichtreflexe am Phasenübergang deutlich.

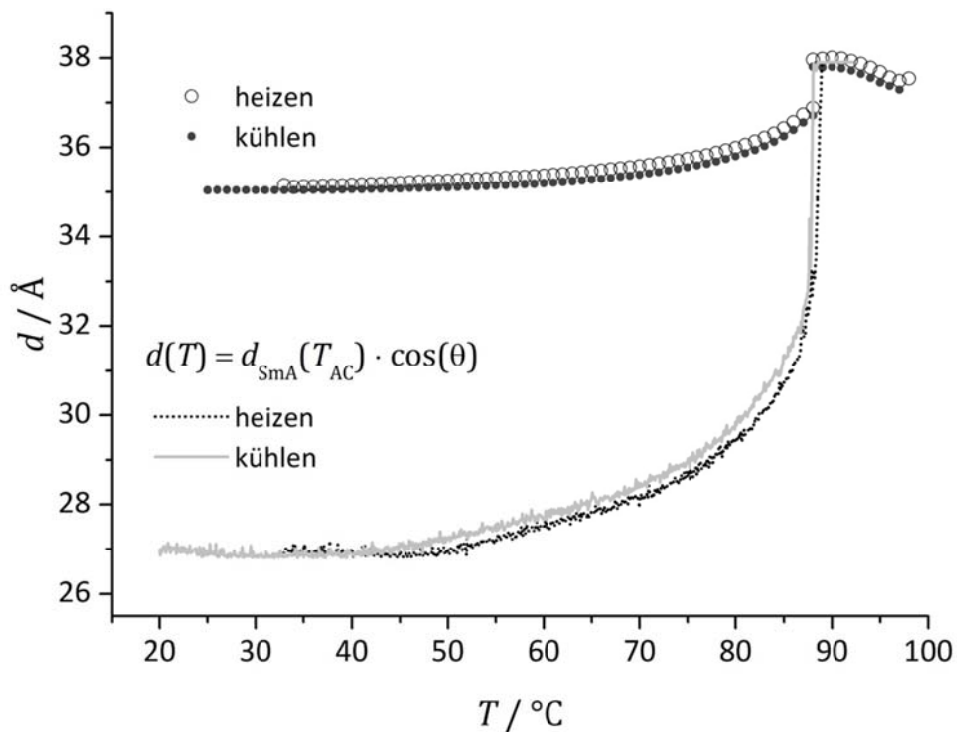


Abbildung 70: Smektische Schichtdicke d (Symbole) in der SmA* und der SmC*-Phase von E6 im Vergleich zu der aus den optischen Tiltwinkeldaten θ berechneten Schichtschumpfung (Linie).

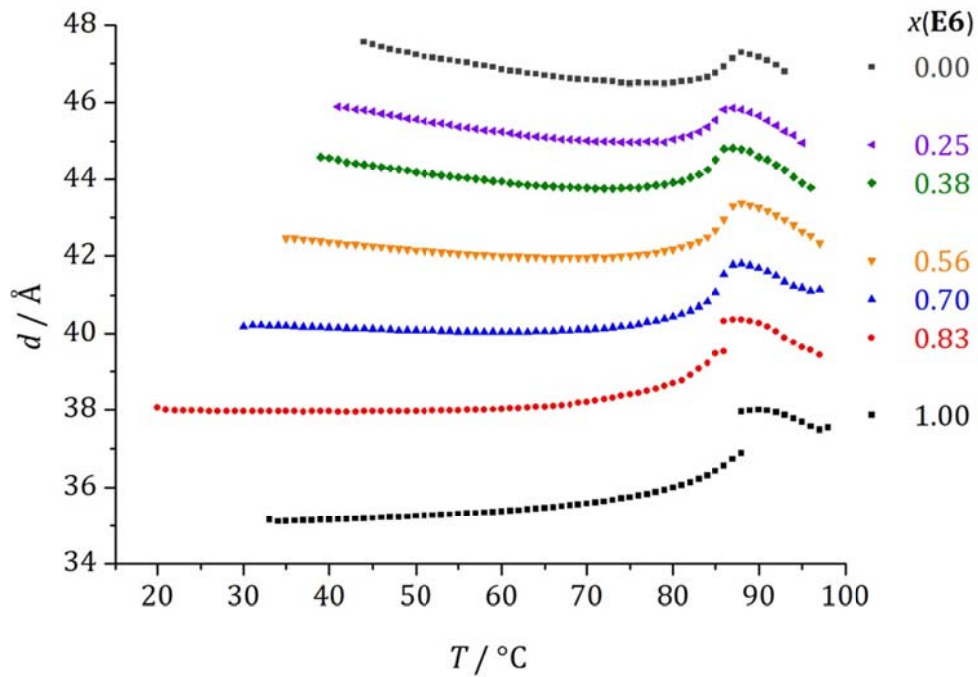


Abbildung 71: Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke d der Mischung E6/Si2PhPC8Cl bei verschiedenen Konzentrationen von E6 gemessen im Aufheizen.

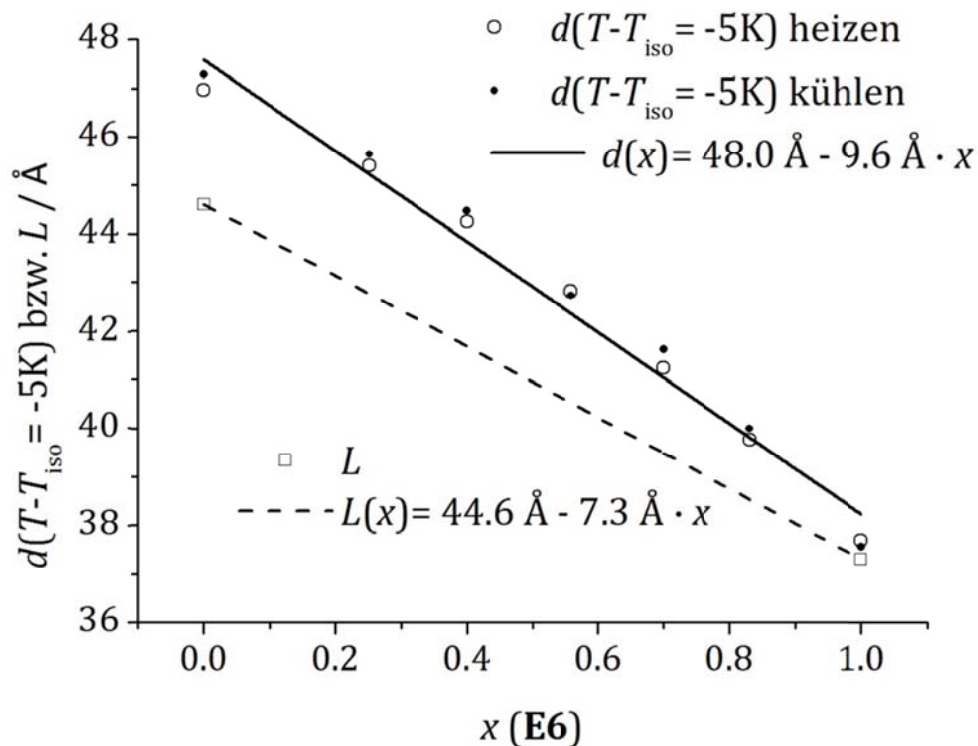


Abbildung 72: Smektische Schichtdicke 5 K unterhalb der Klärtemperatur $d(T - T_{\text{iso}} = -5 \text{ K})$ in Abhängigkeit vom Molenbruch $x(\text{E6})$ gemessen im Aufheizen und Abkühlen und im Vergleich zu der mit MOPAC/AM1 bestimmte Moleküllänge L , siehe (Kapitel 4) der reinen Komponenten. Aufgrund des linearen Zusammenhangs (durchgezogene Linie) verhält sich die Mischung gemäß der Diele Additivitätsregel.

Überraschenderweise zeigen alle Mischungen eine temperaturabhängige Inversion des Vorzeichens ihrer spontanen elektrischen Polarisation. Das kann unter anderem durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Textur in einer SSFLC-Zelle im Aufheizen bei angelegtem Gleichstromfeld nachgewiesen werden. Abbildung 73a zeigt eine Aufnahme der Messzelle in der SmC*-Phase bei tiefen Temperaturen und positiver Spontanpolarisation. Die Elektrodenfläche (links unten) erscheint hell, da der Direktor \mathbf{n} und damit die optische Achse zunächst um ca. 30° zur Polarisationsrichtung des Lichtes orientiert ist. Die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s , die Schichtnormal \mathbf{k} und der Direktor \mathbf{n} bilden ein rechtshändiges System, was definitionsgemäß einem positiven Vorzeichen der Spontanpolarisation entspricht. Die Fläche ohne angelegte Gleichstromspannung zeigt eine typische Domänenstruktur. Wird der Temperaturbereich mit einer Spontanpolarisation von nahe Null erreicht, so bildet sich auch im Bereich der Elektroden eine Domänenstruktur und die chirale SmC*-Phase verhält sich wie eine achirale SmC-Phase (Abbildung 73b). Bei weiterem Aufheizen zeigt der Flüssigkristall im Bereich der Elektrodenoberfläche wieder eine einheitliche Orientierung. Die Textur erscheint jedoch fast schwarz, da der Direktor \mathbf{n} nun in Richtung der Polarisationsrichtung des Lichtes weist. Das bedeutet, dass \mathbf{P}_s , \mathbf{k} und \mathbf{n} ein linkshändiges System bilden, was definitionsgemäß einem negativen Vorzeichen der Spontanpolarisation entspricht.

In Abbildung 74 sind die Messergebnisse der Spontanpolarisation und des Tiltwinkels im Aufheizen und Abkühlen exemplarische anhand der Mischung $x(\mathbf{E6}) = 0.56$ dargestellt. Die Spontanpolarisation nimmt wie bereits im Reinstoff mit einem konvexen Kurvenverlauf mit zunehmender Temperatur stark ab, zeigt dann über einen Temperaturbereich von ca. 10 K einen Wert nahe Null und wechselt dann bis zum Übergang in die SmA*-Phase ihr Vorzeichen. In dem breiten Bereich nahe Null zeigen auch die Messwerte des optischen Tiltwinkels einen Einbruch. Da die Spontanpolarisation in diesem Bereich nahezu Null ist, wird der Flüssigkristall nicht mehr vollständig vom elektrischen Feld geschaltet und die Textur zerfällt immer mehr in Domänen mit entgegengesetzten Tiltrichtungen (Abbildung 73b). Als Folge sinkt der Messwert des Tiltwinkels, da die elektro-optische Messung über mehrere Domänen mittelt. Daher werden diese Tiltwinkeldaten im Folgenden als scheinbarer optischer Tiltwinkel θ_{app} bezeichnet. Bei der Temperatur bei dem die Spontanpolarisation den Wert Null annimmt, der sogenannten Inversionstemperatur T_i , ist der Flüssigkristall nicht mehr schaltbar und die chirale SmC*-Phase verhält sich makroskopisch wie eine achirale SmC-Phase.

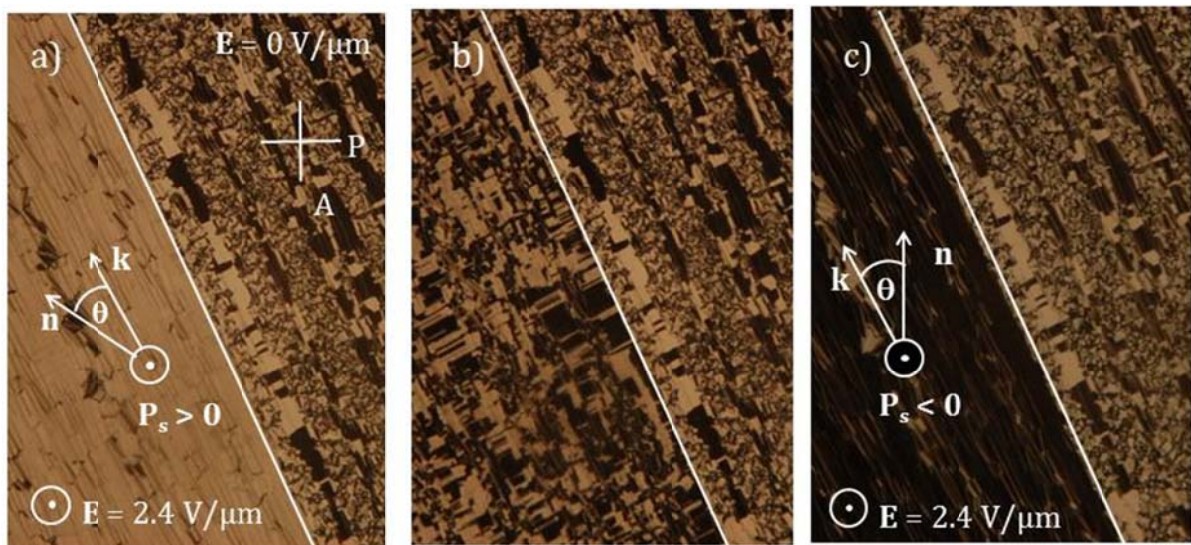


Abbildung 73: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Mischung **E6/Si2PhPC8Cl** $x(\mathbf{E6})=0.56$ in einer SSFLC-Zelle (Nylon, $1.6 \mu\text{m}$) bei zunehmender Temperatur mit angelegtem Gleichstromfeld $E = 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ (linke Bildhälfte jeweils im Bereich, rechte Hälfte außerhalb der Elektrodenfläche) senkrecht zur Glasfläche, bei drei verschiedenen Temperaturen. a) Bei $(T-T_{AC}) = -56 \text{ K}$ bilden Spontanpolarisation \mathbf{P}_s , Schichtnormale \mathbf{k} , und Direktor \mathbf{n} ein rechtshändiges System, was einer positiven Polarisation entspricht. b) Nahe der Inversionstemperatur bei $(T-T_{AC}) = -36 \text{ K}$ ist P_s verschwindend klein und die Textur zerfällt in Domänen mit entgegengesetzten Tiltrichtungen. c) Bei $(T-T_{AC}) = -6 \text{ K}$ bilden Spontanpolarisation \mathbf{P}_s , Schichtnormale \mathbf{k} , und Direktor \mathbf{n} ein linkshändiges System, was einer negativen Spontanpolarisation entspricht.

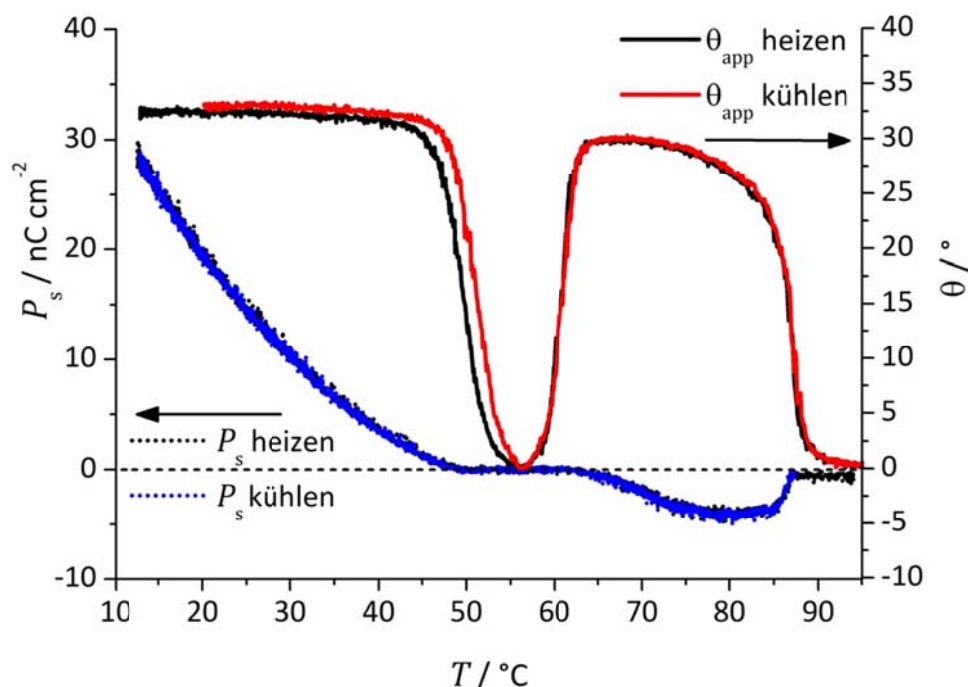


Abbildung 74: Temperaturabhängigkeit T der spontanen elektrischen Polarisation P_s und des scheinbaren Tiltwinkels θ_{app} für die Mischung **E6/Si2PhPC8Cl**, $x(\mathbf{E6})=0.56$.

Abbildung 75 zeigt die temperaturabhängige Spontanpolarisation der verschiedenen Mischungen im Vergleich. Es konnte erst ab einem Stoffmengenanteil von $x(\mathbf{E6}) = 0.25$ eine Spontanpolarisation gemessen werden. Mit zunehmender Konzentration von $\mathbf{E6}$ wächst die Spontanpolarisation immer stärker an, wobei sich die Inversionstemperatur zu immer höheren Temperaturen verschiebt. Es ist aber nicht möglich, die genaue Inversionstemperatur des Vorzeichenwechsels der Spontanpolarisation zu bestimmen, da sie im Temperaturbereich der Vorzeicheninversion ein breites Plateau mit $|\mathbf{P}_s| \approx 0$ aufweist.^{xv} Sehr viel besser zur Bestimmung der Inversionstemperatur haben sich die elektro-optischen Messungen erwiesen, da der hiermit bestimmte, scheinbare optische Tiltwinkel θ_{app} exakt bei der Inversionstemperatur den Wert Null annimmt.

In Abbildung 76 sind die Tiltwinkeldaten der Mischungen dargestellt. Um die Messdaten anschaulicher darstellen zu können, sind die Tiltwinkelkurven der jeweiligen Mischungen ab der Inversionstemperatur mit negativem Vorzeichen dargestellt. Es ist bereits deutlich zu erkennen, wie sich die Inversionstemperatur mit zunehmender Konzentration an $\mathbf{E6}$ der SmA*-SmC*-Phasenübergangstemperatur annähert. Trägt man nun den Abstand der Inversionstemperatur zu der SmA*-SmC*-Phasenübergangstemperatur gegen den Molenbruch von $\mathbf{E6}$ auf (Abbildung 77) und extrapoliert die Daten linear nach $x(\mathbf{E6}) = 1$, so wird deutlich, dass im reinen $\mathbf{E6}$ die Inversionstemperatur praktisch mit der SmA*-SmC*-Phasenübergangstemperatur T_{AC} zusammenfällt. Aus diesem Grund steigt die Spontanpolarisation beim Übergang in die SmC*-Phase in diesem Flüssigkristall von nahezu Null an. Im Phasendiagramm wird die SmC*-Phase durch eine Inversionslinie in zwei Bereiche mit positiver und negativer Spontanpolarisation geteilt (Abbildung 78). Somit ist es in diesem System möglich, die Inversionstemperatur mit der Konzentration von $\mathbf{E6}$ in einem Temperaturbereich von 40 K zu variieren.

Es konnte somit die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation vollständig geklärt werden. Diese hat zwei Ursachen:

1. Der starke Anstieg der Spontanpolarisation bei gleichzeitiger Sättigung des Tiltwinkels kann mit Hilfe der molekularen Theorie von Osipov *et al.* erklärt werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperaturabhängigkeit der Spontanpolarisation in $\mathbf{E6}$ von einem gewissen Vorumwandlungseffekt in eine eigentliche ferroelektrische Phase beeinflusst ist.
2. Das ungewöhnliche stetige Verhalten am A-C-Phasenübergang der Spontanpolarisation bei sprunghaftem Verhalten des Tiltwinkels ist auf das Zusammentreffen von Inversionstemperatur und Umwandlungstemperatur zu erklären

^{xv} Ursache ist vermutlich, dass bei kleinen Werten $|\mathbf{P}_s|$ die notwendige Schwell-Feldstärke (Koerzitivfeldstärke) über die angelegte Feldstärke hinaus ansteigt und daher kein Schalten mehr stattfindet.

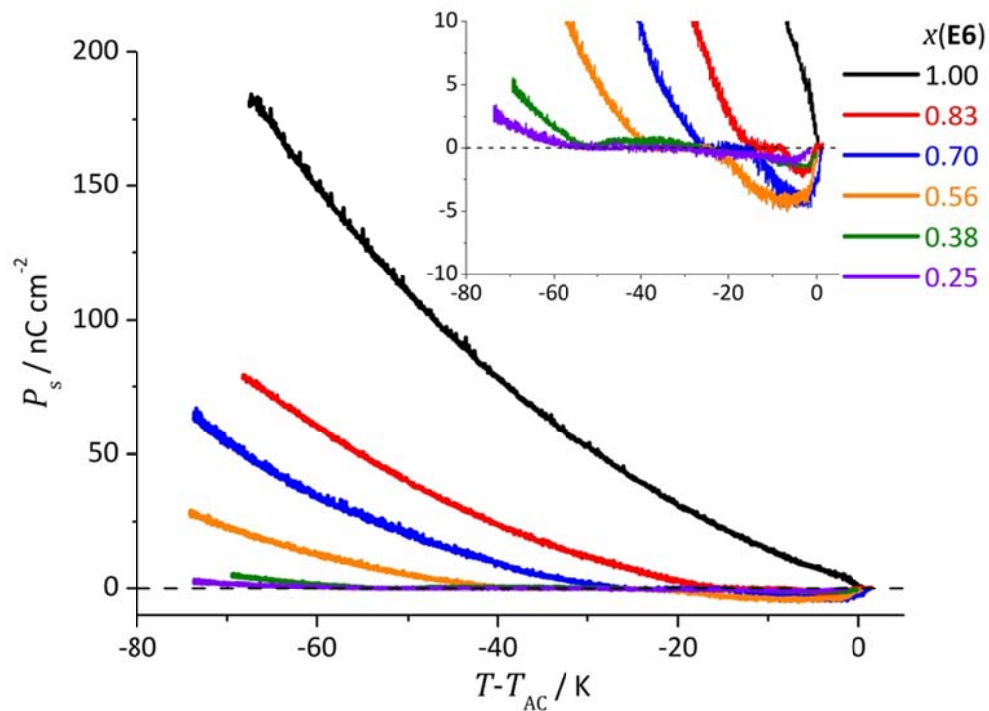


Abbildung 75: Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation P_s der Mischungen **E6/Si2PhPC8Cl**, gemessen im Abkühlen mit $18.75 \text{ V}/\mu\text{m}$. Das eingefügte Diagramm zeigt den Inversionsbereich vergrößert.

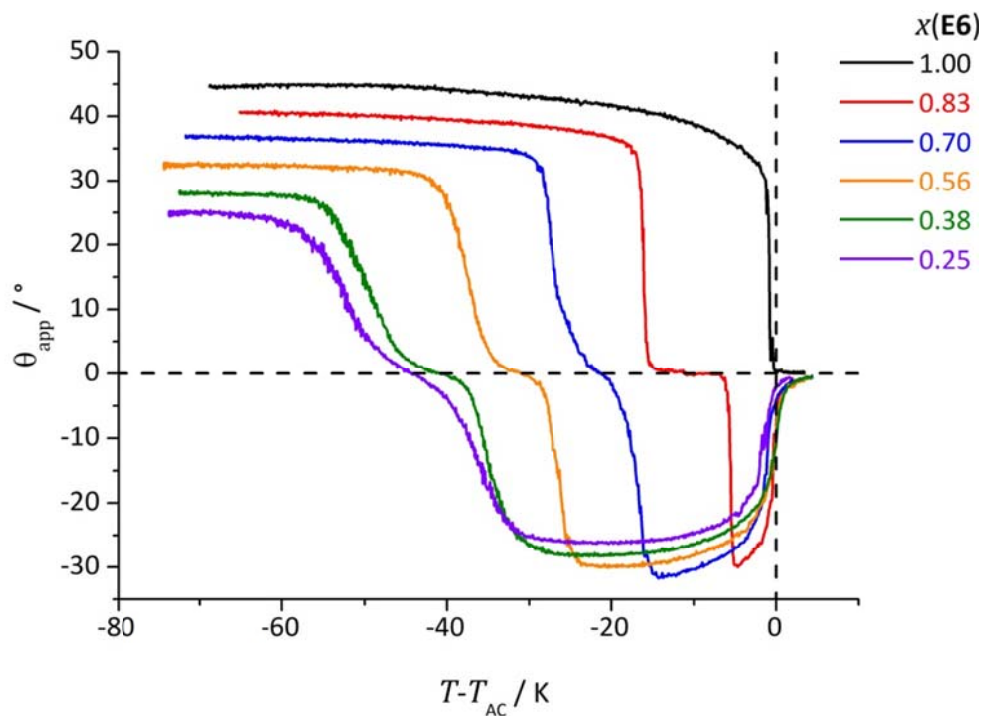


Abbildung 76: Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Tiltwinkels θ_{app} der Mischungen **E6/Si2PhPC8Cl**, gemessen im Abkühlen mit $18.75 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Kurven wurden aus Übersichtsgründen jeweils ab der Inversionstemperatur an der x-Achse gespiegelt.

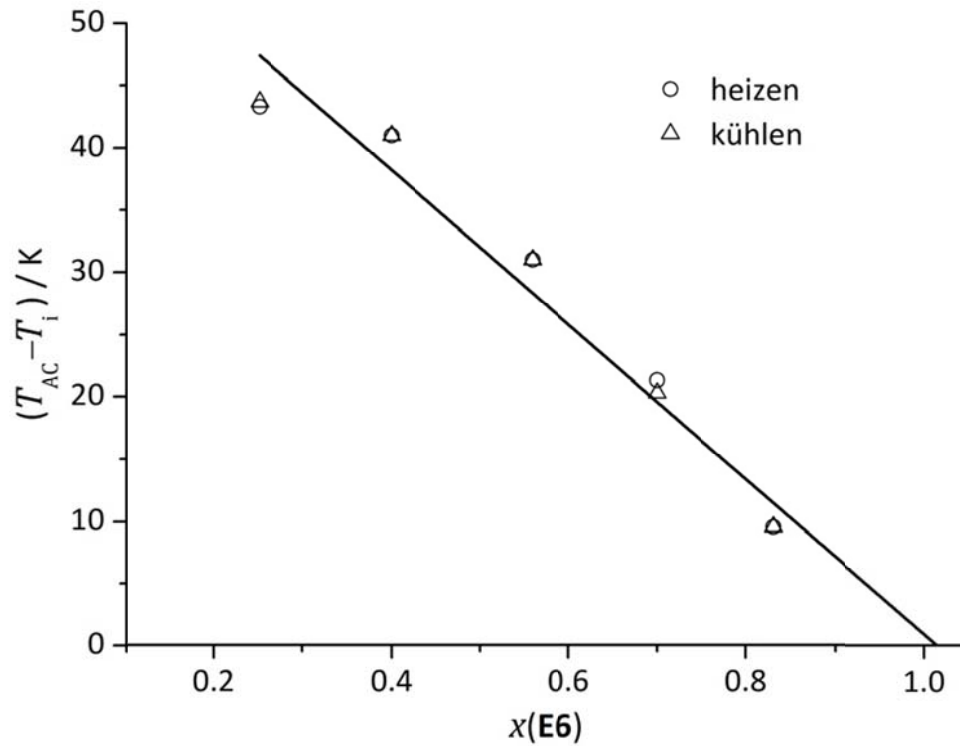


Abbildung 77: Die Differenz der Inversionstemperatur T_i zur A-C-Phasenübergangstemperatur T_{AC} über den Molenbruch $x(\text{E6})$. Durch lineare Extrapolation (durchgezogene Linie) kann gezeigt werden, dass für das reine **E6** die Inversionstemperatur nahezu auf T_{AC} trifft.

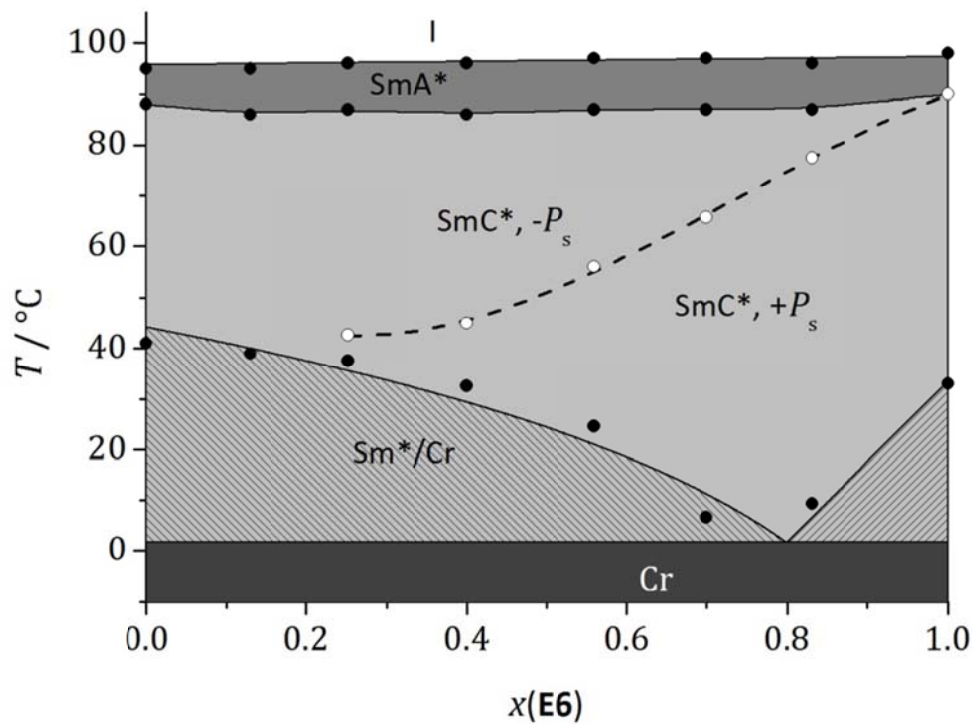


Abbildung 78: Inversionslinie, die die Temperaturabhängigkeit der Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation markiert (gestrichelte Linie) im Phasendiagramm des Systems **E6/Si2PhPC8Cl**.

7.2.3 Einfluss der Nanosegregation auf die Konzentrationsabhängigkeit der Inversionstemperatur^{XVI}

Um den Einfluss der Nanosegregation auf die Vorzeicheninversion der spontanen elektrischen Polarisation zu untersuchen, wurde eine weitere binäre Mischung von **E6** untersucht. Hierfür wurde der Flüssigkristall **2PhPC9** [63] verwendet, welcher dieselbe Phasensequenz und ähnliche Übergangstemperaturen wie **E6** aufweist (siehe Kapitel 4, Abbildung 27). Zudem hat es die gleiche aromatische Kerngruppe und ungefähr dieselbe Länge ($L(\mathbf{E6}) = 37.3 \text{ \AA}$ und $L(\mathbf{2PhPC9}) = 35,2 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4, Abbildung 29). Auch in diesem System sind beide Komponenten über den kompletten Konzentrationsbereich mischbar. Da der A-C-Phasenübergang der Mischungen zweiter bis schwach erster Ordnung ist, können die Übergangstemperaturen nicht eindeutig mittels DSC-Messungen bestimmt werden. Daher wurde das Phasendiagramm mittels polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestimmt. Exemplarisch für die Mischungen ist in Abbildung 79 die Textur für den Stoffmengenanteil $x(\mathbf{E6}) = 0.85$ dargestellt. Auch in diesem System orientieren sich die Substanzen sowohl planar als auch homöotrop auf dem Glasobjektträger und es entstehen neben einer typischen Fächertextur auch schwarze pseudo-isotrope Bereiche in der SmA*-Phase (Abbildung 79a). Man beobachtet rein qualitativ anhand einer deutlichen Farbänderung der Fächertextur, dass sich die Doppelbrechung sprunghaft direkt nach dem Übergang in die SmC*-Phase ändert. Zudem bildet sich in den Bereichen mit homöotrop orientierten SmA*-Bereichen eine leicht gräuliche Schlierentextur (Abbildung 79b).

Bei tieferen Temperaturen ist eine sehr helle Schlierentextur zu beobachten (Abbildung 79c), was auf den großen Tiltwinkel dieser Mischung zurückzuführen ist. Bei 19.5°C kristallisiert die Probe schließlich und lässt sich nicht mehr scheren (Abbildung 79d).

Das aus den polarisationsmikroskopischen Messungen bestimmte Phasendiagramm ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Phasenbreite der SmA*-Phase variiert nur gering innerhalb des Phasendiagramms. Die SmC*-Phase wird mit zunehmendem Anteil des nanosegregierenden Stoffes **E6** stabilisiert und erreicht eine Phasenbreite von über 70 K am eutektischen Punkt. Dieser befindet sich bei einem Stoffmengenanteil von $x(\mathbf{E6}) = 0.76$.

Die Ergebnisse der SAXS-Messungen sind in Abbildung 81 dargestellt. Die Schichtdicke in der SmA-Phase im achiralen konventionellen Flüssigkristall **2PhPC9** ist 8 \AA kleiner als in **E6**, da es smektische Monoschichten bildet. Erstaunlicherweise nimmt die smektische Schichtdicke in der SmA*-Phase bis zu einer Stoffmengenanteil von $x(\mathbf{E6}) = 0.71$ zunächst zu. Erst die Mischung $x(\mathbf{E6}) = 0.51$ zeigt wieder eine etwas geringere Schichtdicke als der Reinstoff und bei noch kleineren Konzentrationen von **E6** sinkt die Schichtdicke in der SmA*-Phase schließlich deutlich bis zum Wert des reinen **2PhPC9**.

^{XVI} Die experimentellen Untersuchungen wurden teilweise mit der Unterstützung der Forschungspraktikantin Julia Fischer durchgeführt.

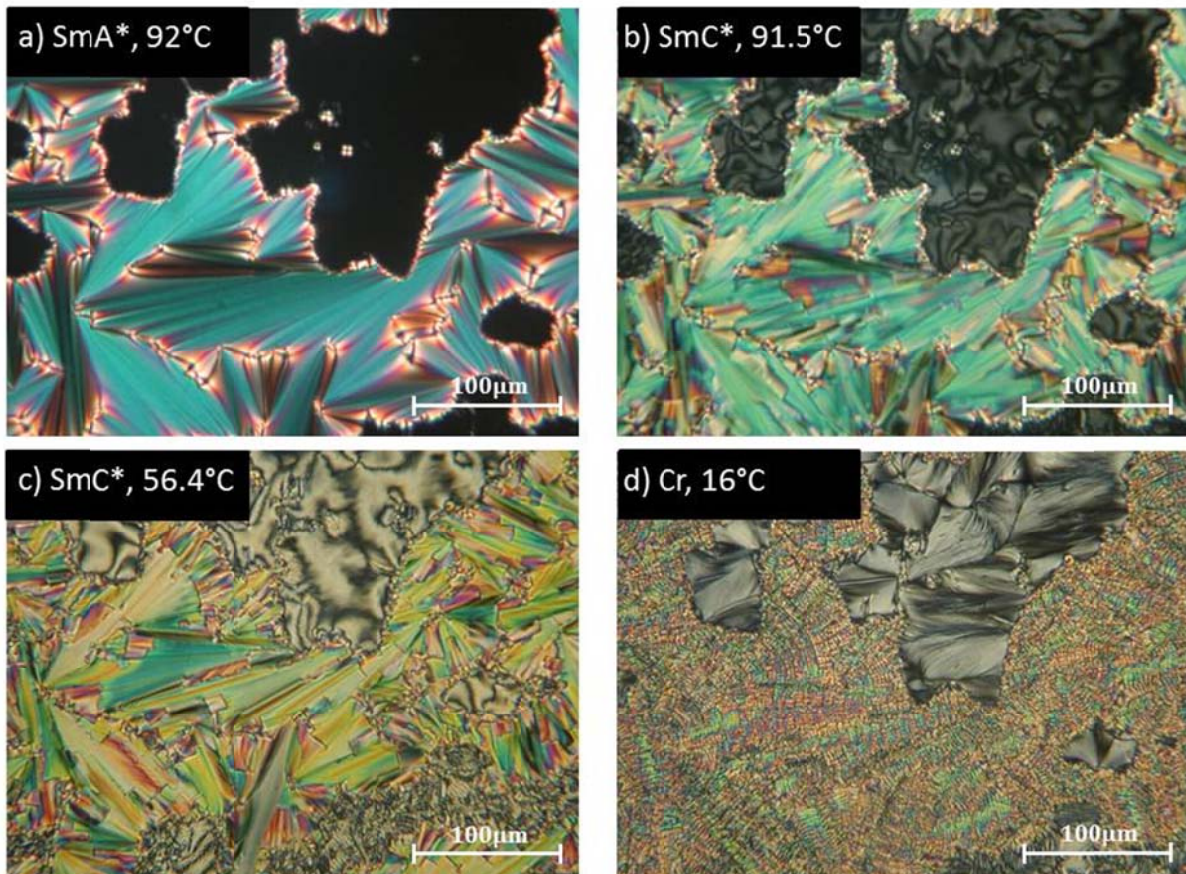


Abbildung 79: Aufnahmen zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Textur der Mischung **E6/2PhPC9** $x(\mathbf{E6})=0.85$ im Abkühlen. Bei 96.7°C entsteht eine typische Fächertextur der SmA^* -Phase (a) und beim Übergang in die SmC^* -Phase bei 91.5°C eine gebrochene Fächertextur. Zudem zeigt sich bei weiterem Abkühlen eine deutliche Änderung der Doppelbrechung (b und c). Bei 19.5°C kristallisiert die Probe schließlich (d).

Um dieses Verhalten näher zu veranschaulichen, ist in Abbildung 82 die Schichtdicke kurz nach dem Übergang von der isotropen in die SmA^* -Phase und die Moleküllänge in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt. Es ist nun deutlich zu erkennen, dass die Schichtdicke für den Reinstoff und bis zu einer Stoffmengenkonzentration von 51% größer als die Moleküllänge ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Mischungen wie der chirale Reinstoff partielle Doppelschichten ausbilden. Bei $x(\mathbf{E6}) \approx 0.38$ schneiden sich die extrapolierten Kurven der Schichtdicke und der Moleküllänge und die Mischungen mit einer geringeren Konzentration weisen eine kleinere Schichtdicke relativ zur Moleküllänge auf und bilden somit Einfachschichten. Daraus lässt sich schließen, dass sich die partiellen Doppelschichten bei einer Konzentration von kleiner als 38% nicht mehr ausbilden können und sich daher in diesen Mischungen Einfachschichten wie in dem Reinstoff **2PhPC9** bilden.

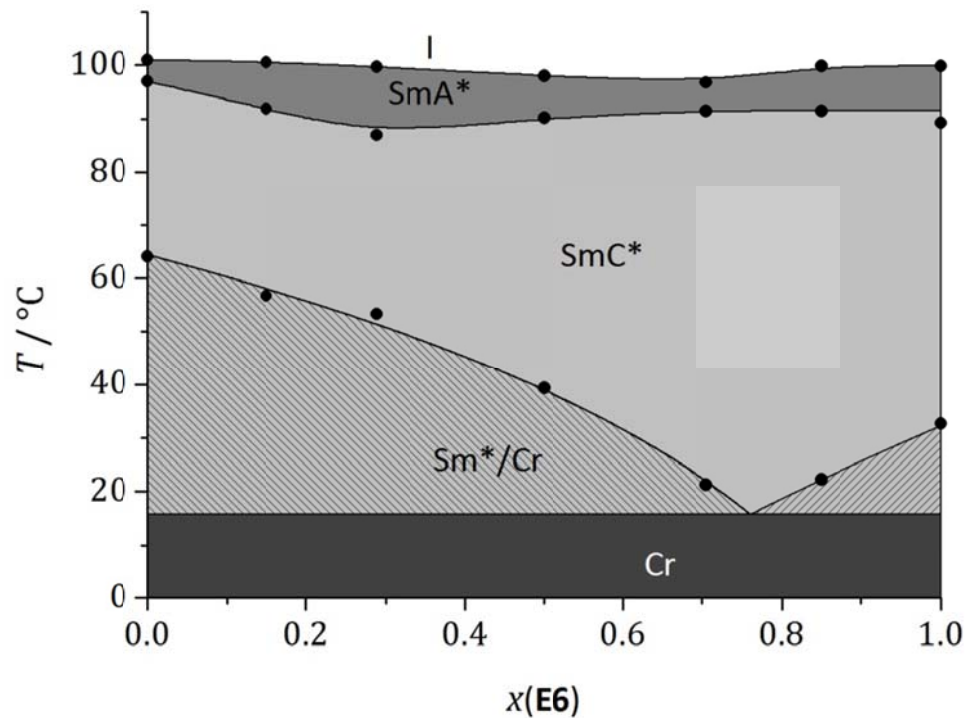


Abbildung 80: Phasendiagramm des binären Systems **E6/2PhPC9** gemessen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops im Aufheizen. Die bei den Phasenumwandlungen erster Ordnung auftretenden Zweiphasengebiete konnten aufgrund ihrer kleinen Temperaturbreite nicht detektiert werden.

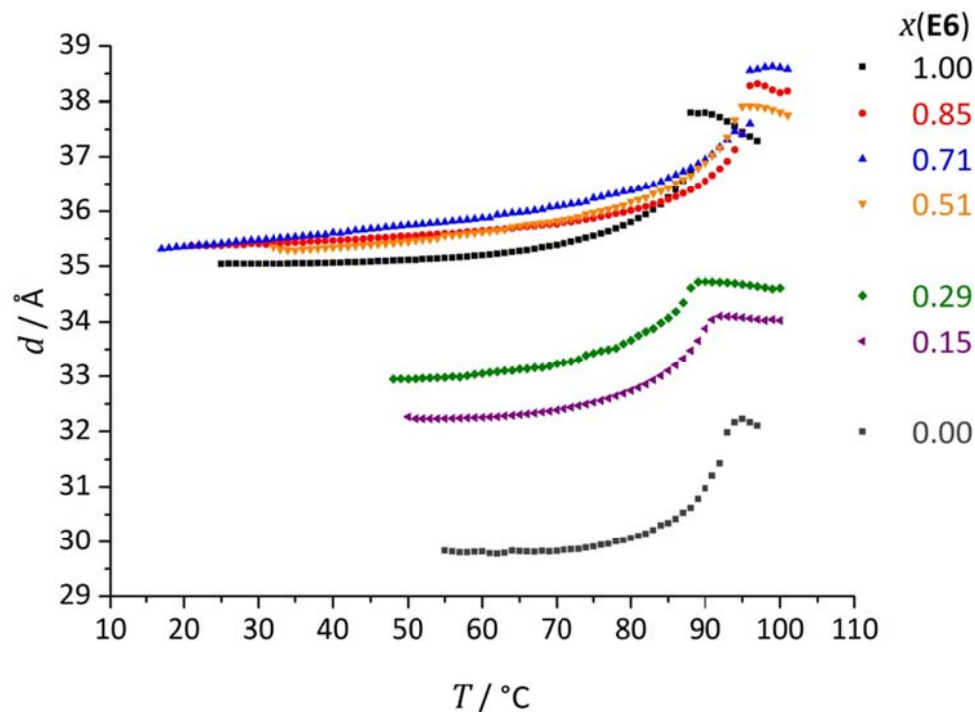


Abbildung 81: Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke d des Systems **E6/2PhPC9** bei verschiedenen Konzentrationen von **E6** gemessen im Aufheizen.

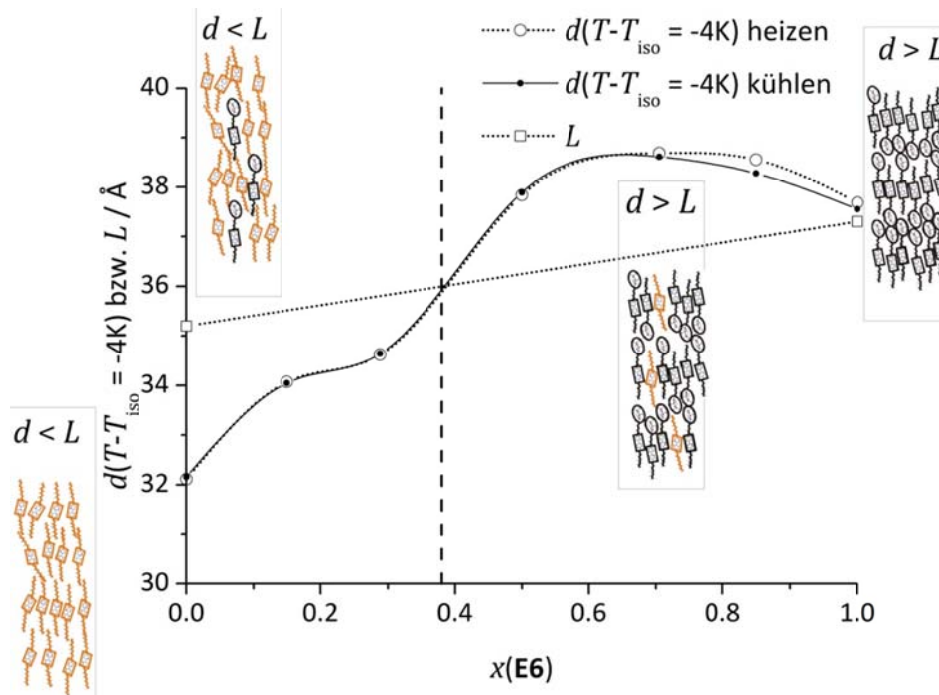


Abbildung 82: Smektische Schichtdicke 4 K unterhalb der Klärtemperatur $d(T - T_{\text{iso}} = -4\text{K})$ in Abhängigkeit von dem Molenbruch $x(\mathbf{E6})$ gemessen im Aufheizen (offene Kreise) und Abkühlen (volle Kreise) im Vergleich zu der mit MOPAC/AM1 bestimmte Moleküllänge L (offene Quadrate). (weitere Erklärung siehe Text)

Auch in diesem System zeigen alle Mischungen eine temperaturabhängige Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation. In Abbildung 83 sind die Ergebnisse der elektro-optischen Messung des Tiltwinkels und der Spontanpolarisationsmessung für die Mischung $x(\mathbf{E6}) = 0.85$ dargestellt. Das unkonventionelle konvexe Verhalten der Spontanpolarisation ist in dieser Mischung sogar noch verstärkt, während sich der Tiltwinkel analog zum Reinstoff verhält. Ca. 35 K unterhalb des $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ -Phasenübergangs schneidet die Spontanpolarisationskurve der Mischung $x(\mathbf{E6}) = 0.85$ die der Reinkomponente und erreicht eine 30 nC/cm^2 größere Spontanpolarisation vor der Kristallisation (Abbildung 84). Mit abnehmender Konzentration von $\mathbf{E6}$ nimmt die Steigung der Spontanpolarisationskurven dann wieder ab.

Bei den Mischungen mit einer Konzentration kleiner als $x(\mathbf{E6}) = 0.5$ ist die Spontanpolarisation kleiner als 1 nC/cm^2 . Es ist jedoch noch möglich die Zelle zu schalten, um die Inversionstemperatur zu bestimmen.

Abbildung 85 zeigt die Ergebnisse der elektro-optischen Messungen für alle Mischungen. Auch hier nimmt der Tiltwinkel mit abnehmender Konzentration von $\mathbf{E6}$ ab, da der Tiltwinkel der Reinsubstanz 2PhPC9 kleiner ist. Hier zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Inversionstemperaturen lediglich bei Konzentrationen $x(\mathbf{E6}) > 0.5$ einen linearen Anstieg (Abbildung 86). Bei kleineren Konzentrationen ändert die Steigung der relativen Inversionstemperatur ihr Vorzeichen. Diese Änderung tritt ungefähr genau bei der Konzentration von $\mathbf{E6}$ auf, bei welcher sich auch die Struktur von Doppelschichten in Einfachschichten ändert (siehe Abbildung 82).

Eine mögliche Erklärung für das umgekehrte lineare Verhalten bei kleinen Konzentrationen ist, dass sich die intermolekularen Wechselwirkungen durch den Übergang der partiellen Doppelschichten in Einfachschichten ändern. Der Grund hierfür könnte sein, dass die Monomer-Monomer-Wechselwirkungen sich generell von Monomer-Dimer Wechselwirkungen stark unterscheiden. So ist in diesem System der SmC*-Phasenbereich nicht durch die Temperatur der Vorzeicheninversion geteilt (siehe Abbildung 87).

Mit dem zweiten System konnte nochmal bestätigt werden, dass im reinen **E6** die Inversionstemperatur praktisch mit der SmA*-SmC*- Phasenübergangstemperatur T_{AC} zusammenfällt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Inversionstemperatur nur bis zum Übergang der partiellen Doppelschichten in Einfachschichten mit abnehmender Konzentration des nanosegregierenden chiralen Mesogens sich linear verschiebt.

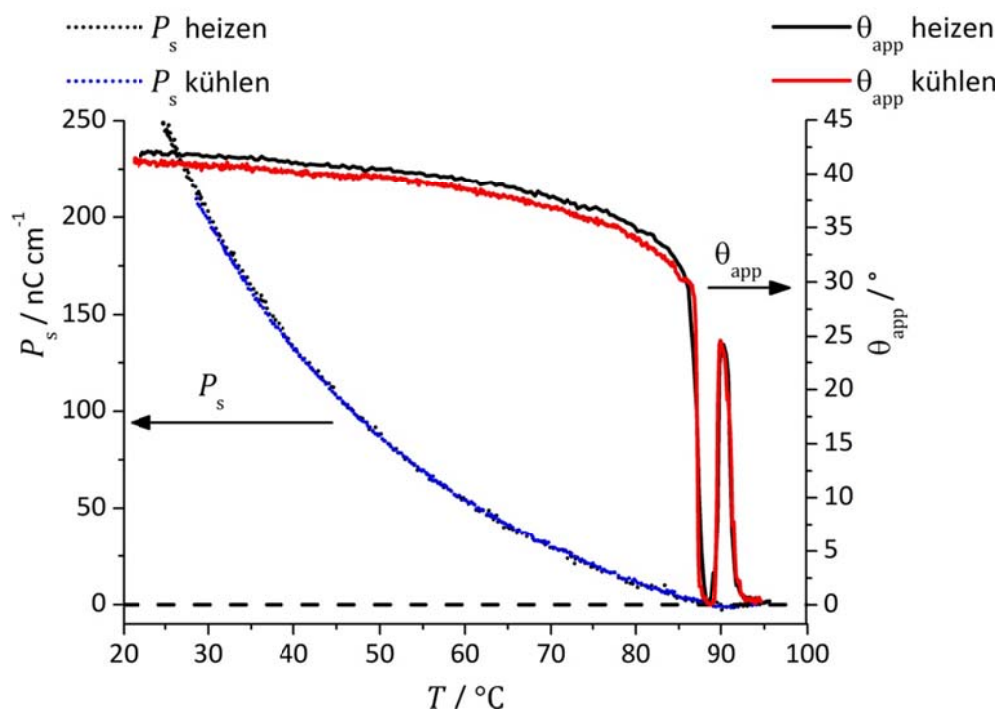


Abbildung 83: Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation P_s (blaue Kurve) und der Messwerte des Tiltwinkels θ_{app} (rote Kurve) für die Mischung **E6/2PhPC9** mit dem Stoffmengenanteil $x(\mathbf{E6})=0.85$ gemessen mit $18.75 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die konvexe Krümmung der Spontanpolarisationskurve ist noch ausgeprägter als bei reinem **E6**.

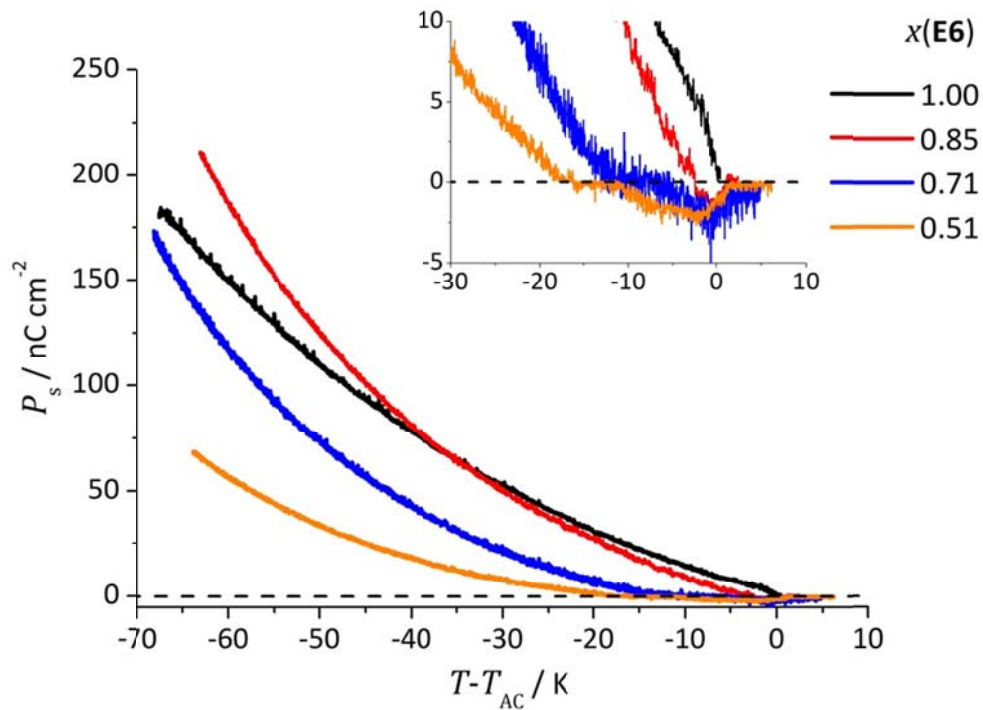


Abbildung 84: Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation P_s des Systems **E6/2PhPC9**, gemessen im Abkühlen bei $18.75 \text{ V}/\mu\text{m}$.

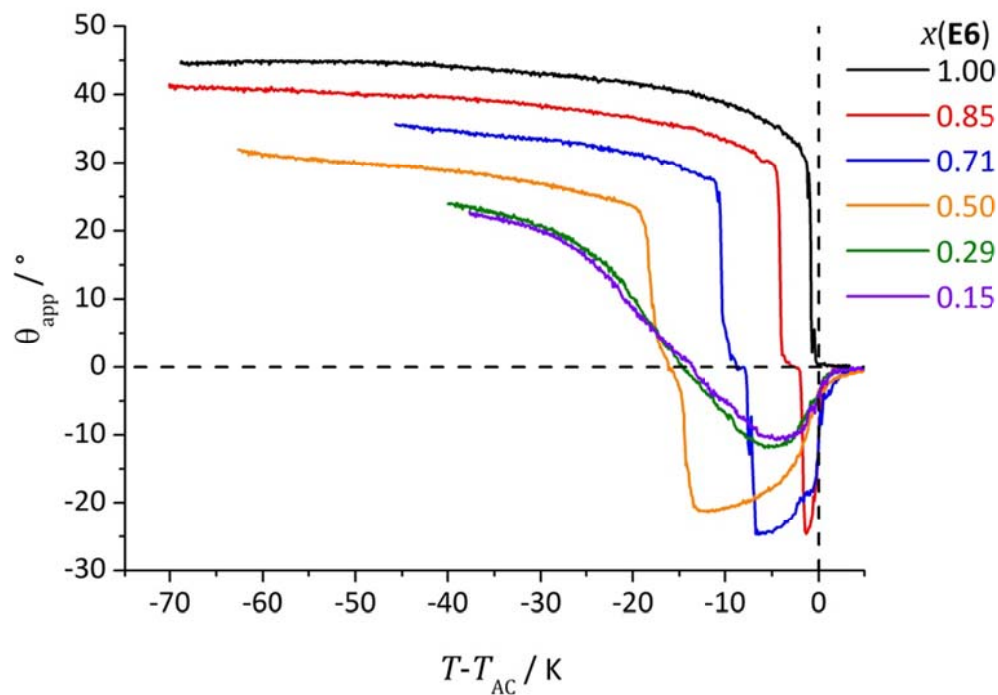


Abbildung 85: Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Tiltwinkels θ_{app} in der SmC^* -Phase des Systems **E6/2PhPC9**, gemessen im Abkühlen bei $18.75 \text{ V}/\mu\text{m}$.

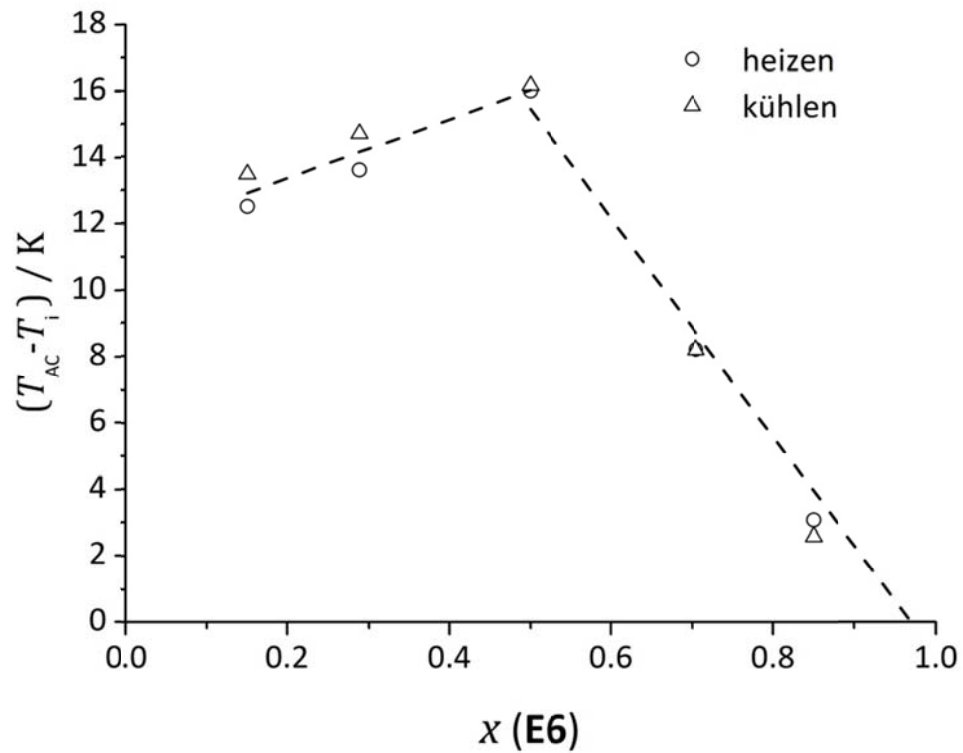


Abbildung 86: Der Abstand der Inversionstemperatur T_i zur A-C-Phasenübergangstemperatur T_{AC} über den Molenbruch $x(\text{E6})$.

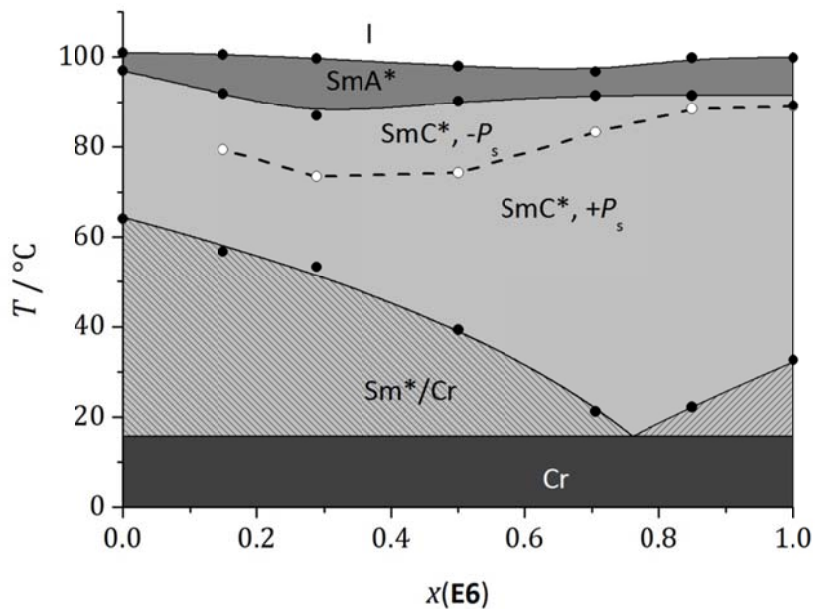


Abbildung 87: Inversionsgrenze der temperaturabhängigen Vorzeicheninversion der Spontanpolarisation (gestrichelte Linie) im Phasendiagramm der Mischung **E6/2PhPC9**.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres physikalisches Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ zu erarbeiten und damit eine Basis für rationale Synthesestrategien dieser wissenschaftlich wie technologisch interessanten Materialklasse zu schaffen. Im Sinne dieser Zielvorstellung wurden drei Aspekte bearbeitet:

1. Der Mechanismus der Phasenumwandlung SmA – SmC vom de Vries-Typ,
2. das rationale Design smektischer Flüssigkristalle vom de Vries-Typ sowie
3. die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation in einem ferroelektrischen Flüssigkristall vom de Vries-Typ.

Im ersten Teil der Arbeit zum Mechanismus der de Vries SmA – SmC Phasenumwandlung ist es gelungen, aus 2D Röntgendiffraktogrammen smektischer Monodomänen präzise Daten über die smektische Schichtdicke, den Orientierungsordnungsparameter und den Direktorneigungswinkel simultan aus einem Experiment zu erhalten. Mit Hilfe dieser Daten gelang im Falle zweier Flüssigkristalle vom de Vries-Typ, die aufgrund endständiger Trisiloxangruppen nanosegregieren, der Nachweis, dass die durch die Direktorneigung in der SmC Phase verursachte Abnahme der smektischen Schichtdicke praktisch vollständig durch eine deutliche Erhöhung der molekularen Orientierungsordnung kompensiert wird. Somit ließ sich dieser schon seit längerem von verschiedenen Arbeitsgruppen postulierte Mechanismus im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell klar bestätigen.

Voraussetzung für einen deutlichen Anstieg des Orientierungsordnungsparameters beim Übergang in die SmC Phase – und damit Voraussetzung für diesen Mechanismus – ist aber, dass der Ordnungsparameter in der SmA Phase anomal niedrig ist (z. B. $S_2 = 0.4$ statt typischer Werte um 0.7). Daraus leiten sich klare Implikationen für ein rationales Design von de Vries Materialien ab, das mithin auf SmA Phasen mit möglichst niedrigen Ordnungsparametern zielen sollte. Dies lässt sich z. B. mit den hier verwendeten nanosegregierenden Strukturelementen erzielen, durch die nicht die Orientierungsordnung, sondern die Nanosegregation treibende Kraft für die Bildung einer smektischen Flüssigkristallphase wird.

Aus den erhaltenen 2D Röntgendiffraktogrammen smektischer Monodomänen konnten außerdem erstmals aus Röntgendaten und ohne den Einfluss äußerer (elektrischer) Felder Absolutwerte für die mittlere quadratische Amplitude der molekularen Orientierungsfluktuationen abgeleitet werden. Dabei zeigte sich, dass in den beiden hier untersuchten Beispielen die temperaturabhängigen Orientierungsfluktuationen $\delta\alpha_{\text{rms}}$ mit ca. 25° bis 35° sehr groß sind und sogar den mittleren Neigungs- bzw. Tiltwinkel von typischerweise 20° deutlich übersteigen. Im Bereich des SmA – SmC Übergangs zeigt sich zudem eine λ -förmige Anomalie, die im Zusammenhang steht mit den sog. soft-mode Fluktuationen bei Phasenübergängen zweiter bzw. schwach erster Ordnung.

Im zweiten Teil wurden Untersuchungen zum rationalen Design von Flüssigkristallen vom de Vries-Typ durchgeführt. Hierfür wurden binäre Mischungen von konventionellen Flüssigkristallen ohne nanosegregierende Einheiten untersucht, bei welchen eine der Mischungskomponenten ausschließlich eine SmA-Phase, die andere ausschließlich eine SmC-Phase aufweist. Diese Mischungen zeigten im Phasendiagramm einen breiten Konzentrationsbereich mit einer SmA-SmC-Phasensequenz. Mit zunehmender Destabilisierung der SmC-Phase konnte der de Vries Charakter systematisch erhöht werden. Jedoch zeigten die Mischungen mit hohem de Vries Charakter durch die Destabilisierung der SmC-Phase nur noch einen optischen Tiltwinkel von unter 10° , der für mögliche Display-Anwendungen zu klein ist. Des Weiteren wurden nanosegregierte Mesogene mit unterschiedlich stark SmC fördernden Kerngruppen untersucht. Hier wurde der Tiltwinkel sowohl mittels einer feldfreien optischen Methode, als auch röntgenographisch bestimmt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei bestimmten Kerngruppen die Neigung der optischen Achse wesentlich größer ist, als die Neigung der Trägheitsachse. Damit konnte also geklärt werden, weshalb in diesen nanosegregierten Flüssigkristallen sowohl der optische Tiltwinkel, als auch der de Vries-Charakter erhöht ist. Mit diesen Ergebnissen liefert die Arbeit neue Beiträge zum Verständnis des Einflusses verschiedener Strukturelemente auf die Eigenschaften von Flüssigkristallen vom de Vries-Typ und damit auch wichtige Erkenntnisse für eine rationale Synthesestrategie.

Im dritten Teil konnte die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation in einem nanosegregierten de Vries-artigen Flüssigkristall mit einer chiralen Epoxidgruppe vollständig geklärt werden. So konnte mit Hilfe einer Analyse mittels einer von Osipov *et al.* entwickelten molekularen Theorie gezeigt werden, dass der ungewöhnliche starke Anstieg der Spontanpolarisation bei gleichzeitiger Sättigung des Tiltwinkels auf einen Vorumwandlungseffekt in eine eigentliche ferroelektrische Phase zurückzuführen ist. Das ungewöhnliche stetige Verhalten bei einem A-C-Phasenübergangs erster Ordnung ist dabei auf das Zusammentreffen von Inversionstemperatur und Umwandlungstemperatur zurückzuführen. Dies resultierte aus Untersuchungen von Mischungen, welche eine temperaturabhängige Vorzeicheninversion der spontanen elektrischen Polarisation zeigten. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- In dem ersten binären System mit einem strukturell ähnlichen achiralen Mesogen nimmt der Abstand der Inversionstemperatur zum SmA-SmC Phasenübergang linear mit steigender Konzentration der chiralen Komponente ab. Durch Extrapolation wird für das reine chirale Mesogen eine Inversionstemperatur in der Nähe des A-C-Phasenübergangs erhalten.
- In dem zweiten binären System mit einem konventionellen achiralen Mesogen konnte gezeigt werden, dass die lineare Verschiebung der Inversionstemperatur mit abnehmender Konzentration des nanosegregierenden chiralen Mesogens beim Übergang der partiellen Doppelschichten in Einfachschichten unterbrochen wird.

Damit konnte neben der Klärung des ungewöhnlichen unstetigen Verhaltens der spontanen elektrischen Polarisation gezeigt werden, dass in diesen Systemen systematisch die Vorzeicheninversionstemperatur der spontanen elektrischen Polarisation verändert werden kann.

9 Summary

The aim of this thesis was to expand the physical knowledge basis about the structure-property relations in de Vries liquid crystals and to create an improved basis for a general design strategy for synthesizing this academically as well as technologically interesting class of materials. Therefore, three aspects have been worked out:

1. the mechanism of the de Vries SmA-SmC-transition,
2. a rational design of de Vries liquid crystals as well as
3. an unusual temperature dependence of the spontaneous electrical polarization in ferroelectric de Vries-type liquid crystals.

Researching the mechanism of de Vries SmA-SmC transition, the first part of this thesis reveals that it was possible to get precise data on smectic layer thickness, orientational order parameter and tilt angle with the same experiment by analyzing 2D X-ray diffraction patterns of smectic monodomains. With this data it was possible to verify - in the case of two de Vries liquid crystals with nanosegregated terminal trisiloxane groups- that the layer contraction due to an increasing tilt is compensated by the decreasing amplitude of the orientational fluctuations. Thus this part of the thesis shows the first clear experimental evidence of a mechanism which has been postulated by different groups for quite some time.

Since this mechanism requires a substantial increase of the orientational order in the SmC phase, the value of S_2 in SmA close to the transition into SmC must be well below normal values (i. e. $S_2 = 0.4$ instead of typical values around 0.7). This leads to clear implications of a rational design for de Vries materials which should aim at SmA-Phases with orientational orderparameter as low as possible. This can be obtained for example in mesogens with nanosegregating moieties where the orientational order is only a secondary result of their strong tendency to segregate and promote the formation of smectic layers.

It was also possible to derive the magnitude of the mean square amplitude of orientational fluctuations for the first time from 2D X-ray diffraction patterns of smectic monodomains without any external (electrical) fields. These materials exhibit very large molecular tilt fluctuations with amplitudes of up to 35 degrees – thus obvious larger than the average tilt of itself which has a typical value of 20°. At the SmA-SmC-phase transition they also show a λ -shaped anomaly which is related to the so called soft-mode fluctuations of a second or weakly first order phase transition.

In the second part investigations about rational design of de Vries liquid crystals were carried out. We investigated binary mixtures of conventional liquid crystals without nanosegregating groups – one component showing only a SmA-phase the other component only a SmC-phase. The phase diagram of these mixtures shows a broad region with a SmA-SmC-phase sequence. It was possible to increase the de Vries character systematically by destabilize the

SmC-Phase. But the mixtures showing high de Vries character have tilt angles below ten degrees due to the destabilization of the SmC-Phase and thus the tilt angles are too small for display applications. Furthermore, nanosegregating mesogens with different SmC-promoting elements were analyzed. The tilt angle was measured by optical methods without electrical fields as well as by x-ray methods. As a result, it could be shown that with certain core groups the optical axis is stronger tilted than the inertia axis. Hence it could be clarified why the optical tilt angle as well as the de Vries character is raised in these nanosegregated liquid crystals. With these results this thesis provides new input for the understanding of the influence on different structural elements on the properties of de Vries liquid crystals and thus important findings for a rational design strategy.

In the third part it was possible to completely reveal the reasons of the unusual temperature dependence of the spontaneous polarization in nanosegregated de Vries liquid crystals with chiral epoxide groups. An analysis using a molecular theory from Osipov *et al.* shows that the spontaneous polarization increases more than linearly while the tilt angle is saturating because of a pretransitional effect into a proper ferroelectric phase. The unusual continuous behavior on the first order A-C-phase transition can be explained by the conjunction of the inversion temperature and the transition temperature. This was the result of an investigation of binary mixtures which show a temperature dependent sign inversion of the spontaneous polarization. By doing so the following observation has been made:

- In the first binary system with achiral mesogen showing almost the same structure, the inversion temperature shifted towards the A-C transition with increasing concentration of the chiral component. The inversion temperature of the pure chiral mesogen was found close to the A-C-transition temperature by linear extrapolation.
- In the second binary system with a conventional achiral mesogen the linear shift of the inversion temperature with decreasing concentration of the chiral mesogens stops while the partially double layered structure turned into a mono layered structure.

In addition to the explanation of the unusual continuous behavior of the spontaneous polarization it was thus shown how to systematically tune the inversion temperature of the spontaneous polarization in two different systems.

10 Literaturverzeichnis

- [1] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [2] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980), 899.
- [3] N. A. Clark and S. T. Lagerwall: "in Liquid Crystals of One and Two Dimensional Order", W. Helfrich and G. Heppke, Ed., Springer-Verlag, Berlin (1980), 222.
- [4] V. Tsvetkov. *Acta Physiochim. (USSR)* **16** (1942), 132.
- [5] A. Leadbetter und E. Norris, *Mol. Phys.* **38** (1979), 669.
- [6] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **4** (1971), 1238; W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **6** (1972), 936.
- [7] N. Kapernaum, F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **78** (2008), 062701.
- [8] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14A** (1959), 882, *ibid.* **15A** (1960), 287.
- [9] C. Tschierske, *J. Mater. Chem* **8** (1998), 1485.
- [10] S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **94**(1) (1985), 139.
- [11] G. W. Gray, "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals", Academic, New York (1962).
- [12] M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *J. Phys. II* **6** (1996), 271. E. Corsellis, D. Guillon, P. Kloess, H. Coles, *Liq. Cryst.* **23** (1997), 235 , I. Li, C. D. Jones, J. Magolan, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **17** (2007), 2313.
- [13] J. H. Coles, H. Owen, J. Newton, P. Hodge, *Liq. Cryst.* **15** (1993), 739.
- [14] S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1972), 105.
- [15] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **11** (1970), 361, R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys.* **3** (1978) 389.
- [16] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41** (1977), 27.
- [17] A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 25.
- [18] A. de Vries, A. Ekachai, N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49** (1979) 143.
- [19] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **7** (2006), 20.

- [20] T. R. Taylor, S. L. Arora, J. L. Ferguson, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970), 722.
- [21] S. Kumar, *Phys. Rev. A* **23** (1981), 3207.
- [22] P. G. de Gennes, *"The Physics of Liquid Crystals"*, Clarendon, Oxford (1974), Vol. 1, p 323 ff.
- [23] R. J. Birgenau, C. W. Garland, A. R. Kortan, J. D. Lister, M. Meichle, B. M. Ocko, C. Rosenblatt, L. J. Yu, J. W. Goodby, *Phys. Rev. A* **27** (1983), 1251.
- [24] Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, A. Mochizuki, M. Nakatsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990), L984.
- [25] M. D. Radcliffe, M. L. Brostrom, K. A. Epstein, A. G. Rappaport, B. N. Thomas, R.-F. Shao, N. A. Clark, *Liq. Cryst.* **26**(6) (1999), 789.
- [26] M. Krueger: *"Kollektive Dynamik ferro- und antiferroelektrischer Flüssigkristalle in elektrischen Feldern"*, Mensch & Buch Verlag, Berlin (2007).
- [27] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys. France Lett.* **36** (1975), 69.
- [28] R. P. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007), 2033.
- [29] T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota, C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 2658.
- [30] S. T. Lagerwall, *"Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals"*, Wiley-VCH, Weinheim (1999), Kapitel 8 und 9.
- [31] Q. Song, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, R. Lemieux, *Chem. Commun.* **47** (2011), 4781.
- [32] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4** (1889), 462.
- [33] I. Dierking: *"Textures of Liquid Crystal"*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [34] V. S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, Mames J. Beaudoin, Ana H. Delgado, *" Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials"*, Noyes Publications (2002), 4ff.
- [35] G. W. E. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *"Differential Scanning Calorimetry"*, Springer Verlag, Berlin (2003).
- [36] A. Langhoff, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **3** (2002), 424.
- [37] J. Etxebarria, A. Remon, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Perez-Jubindo, T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **150b** (1987), 257.

- [38] M. Grob: "Hochauflösende computergestützte Messung zur Temperaturabhängigkeit von Ordnungsparametern in ausgewählten ferroelektrischen Flüssigkristallen", Zulassungsarbeit (2007).
- [39] Dorothee Nonnenmacher: "Nanosegregierte, ferroelektrische Flüssigkristalle mit terminalen Trisiloxangruppen: Struktur, Phasenumwandlungen und Eigenschaften", Diplomarbeit (2008).
- [40] K. Miyasato, D. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**(1983), L661.
- [41] G. Strobl, "Physik kondensierter Materie", Springer, Berlin (2002), 51 ff.
- [42] M. de Broglie, E. Friedel, *C. R. Acad. Sci.* **176**, 1923, 738.
- [43] F. Gießelmann, "Structural studies of liquid crystals by X-ray diffraction", Bandol Summerschool on Liquid Crystals (2006).
- [44] D. L. Doreset, *Journal of Lipid Research* **28** (1987).
- [45] SAXSess training – Alignment principles, www.anton-paar.com.
- [46] G. Dietze, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart (2007).
- [47] NanoStar SAXS-System User's Manual Vol. 1 und Vol. 2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (2006).
- [48] G. R. Luckhurst, *Ber. Bunsen Ges.* **97** (1993) 1169.
- [49] P. Davidson, D. Petermann, A. M. Levelut, *J. Phys. II (France)* **5** (1995), 113.
- [50] A. J. Leadbetter, E. K. Norris, *Mol. Phys.* **38** (1979), 669.
- [51] L. Pauling, D. C. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936), 1274; A. Bondi, *J. Phys. Chem* **68** (1964), 441.
- [52] S. T. Lagerwall, P. Rudquist, F. Giesselmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510** (2009), 148.
- [53] H. Yoon, D. M. Agra-Kooijman, K. Ayub, R. P. Lemieux, S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), 087801.
- [54] P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon, Oxford (1974), Vol. 1, 323 ff.

- [55] R. Blinc, *Phys. Status Solidi B* **70** (1975), K29; I. Musevic, R. Blinc, B. Zeks, C. Filipic, M. Copic, A. Seppen, P. Wyder, A. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 1530; C. Filipic, T. Carlsson, A. Levstik, B. Zeks, R. Blinc, F. Gouda, S. T. Lagerwall, K. Sarp, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 5833.
- [56] D. Nonnenmacher, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *Chem. Phys. Chem.* **14** (2013), 2990.
- [57] D. Lose: *„Mikroseggregation in niedermolekularen Flüssigkristallen“*, ULB, Sachsen-Anhalt (2000).
- [58] M. V. Gorkunov, F. Giesselmann, J. P. F. Lagerwall, T. J. Sluckin, M. A. Osipov, *Phys. Rev. E* **75** (2007), 060701, M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **76** (2007), 051706.
- [59] K. Saunders, D. Hernandez, S. Pearson, J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 197801.
- [60] J. C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, D. Nonnenmacher, K. Ayub, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010), 364.
- [61] L. Li; C. D. Jones, J. Magolan, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **17** (2007), 2313.
- [62] C. S. Hartley, N. Kapernaum, J. C. Roberts, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. Soc. Rev.* **16** (2006), 2329.
- [63] N. Kapernaum, *„Stabilität und Phasenumwandlungen von fluiden smektischen Flüssigkristallen mit ungewöhnlich niedrigen Ordnungsparametern“*, Mensch & Buch Verlag, Berlin (2011).
- [64] M. D. Radcliffe, M. L. Brostrom, K. A. Epstein, A. G. Rappaport, B. N. Thomas, R. Shao and N. A. Clark, *Liq. Cryst.*, **26** (1999), 789.
- [65] M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt, R. Shashidhar, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, **61** (2000), 1579.
- [66] C. S. Hartley, N. Kapernaum, J. C. Roberts, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. Soc. Rev.* **16** (2006), 2329.
- [67] Diele, *S. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **97** (1993), 1326.
- [68] T. Hegmann, M. R. Meadows, M. D. Wand, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004), 185.
- [69] G. W. Gray, R. M. Scowston, K. J. Toyne, D. Lacey, A. Jackson, J. Krause, E. Poetsch, T. Geelhar, G. Weber, A. Wachtler, *WO Patent* **8**, 808, 019, 20 Oktober 1988.

- [70] A. Wächtler, V. Reiffenrath, R. Hittich, T. Geelhaar, E. Poetsch, *DE Patent* **4**, 026, 223, 28. Februar 1991.
- [71] A. Wulf, *Physical Review A* **11** (1975), 365. R. A. Wise, D. H. Smithe, J. w. Doane, *Physical Review A* **7** (1973), 1367.
- [72] F. Giesselmann: “*Smectic A-C Phase Transitions in Liquid Crystals*”, Habilitations-Schrift, Technische Universität Clausthal, Shaker-Verlag, Aachen (1997).
- [73] G. Stephen, Meyer R. B., *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977), 848.
- [74] L. D. Landau and E. M. Lifschitz: “*Lehrbuch der Theoretischen Physik*”, Bd. V: *Statistische Physik*, Akademischer-Verlag, Berlin (1966), B. Zekš, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **114** (1984), 259, T. Carlsson. B. Zekš, a. Levistik, C. Filipic, I. Levistik, R. Blinc, *Phys. Rev. A* **36** (1987), 1484.
- [75] W. Gerhard, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene. Eine Einführung für Physiker im Hauptstudium*, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1980).
- [76] L. M. Blinov, V. G. Chigrinov: “*Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*”, Springer, New York (1994), 374.
- [77] H. F. Gleeson, Y. Wang, S. Watson, D. Sahagun-Sanchez, J. W. Goodby, M. Hird, A. Petrenko, M. A. Osipov, *J. Mat. Chem.* **14** (2004), 1480.
- [78] J. P. F. Lagerwall, A. Saipa, F. Giesselmann, R. Dabrowski, *Liq. Cryst.* **31** (2004), 1175.
- [79] R. Meister, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993), 121, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, *Physical Review E* **52** (1995), 1762.
- [80] M. A. Osipov and M. V. Gorkunov, *Phys. Rev. E* **77** (2008), 031701.
- [81] M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, H. F. Gleeson, and S. Jaradat, *Eur. Phys. J. E* **26** (2008), 395.
- [82] M. V. Gorkunov and M. A. Osipov, *J. Phys. A: Math. Theor.* **41** (2008), 295001.
- [83] D. Nonnenmacher, M. A. Osipov, J. C. Roberts, R. P. Lemieux, F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **82** (2010), 031703.
- [84] J. W. Goodby, E. Chin, J. M Geary, J. S. Patel, P. L. Finn, *J. Chem. Soc.* **83** (1987), 3429.
- [85] R. Eidenschink, T. Geelhaar, G. Andersson, A. Dahlgren, K. Flatischler, F. Gouda, S. T. Gagerwall, K. Skarp, *Ferroelectrics* **84** (1988), 167.

- [86] Z. Razewski, J. Kedzierski, P. Perkowski, J. Rutkowska, W. Piecek, J. Zielicki, J. Zmija and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq Cryst.* **328** (1999), 255.
- [87] M. A. Osipov, H. Stegemeyer and A. Sprick, *Phys. Rev. E* **54** (1996), 6387.
- [88] J. S. Patel, J. W. Goodby, *J. Phys. Chem.* **91** (1987), 5838.
- [89] J. K. Cha, K. W. Lee, C. E. Lee, J. I. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), 092903.
- [90] H. Stegemeyer, F. Stockel, R. Meister, *Liq. Cryst.* **24** (1998), 531.
- [91] H. Stegemeyer, R. Meister, U. Hoffman, W. Kuczyhski, *Liq. Cryst.* **10** (1991), 295.
- [92] Z. Razewski, J. Kedzierski, P. Perkowski, J. Rutkowska, W. Piecek, J. Zielicki, J. Zmija and R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq Cryst.* **328** (1999), 255.