

*Maßgeschneiderte smektische Flüssigkristalle vom
,de Vries'-Typ: Struktur-Eigenschaftsvariationen in
nanosegregierenden Organosiloxanen und
Organocarbosilanen*

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

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Andreas Bogner

aus Pforzheim

Hauptberichter: Prof. Dr. Frank Gießelmann

Mitberichter: Prof. Dr. Sabine Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2015

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2015

*„Glaube denen, die die Wahrheit suchen, und zweifle an denen,
die sie gefunden haben.“*

André Gide, französischer Schriftsteller (1869 - 1951)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Gießelmann am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Sie entstand aus der Bearbeitung des Projekts *‘Fundamental science and device challenges of chiral/polar liquid crystals’*, welches von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des DFG/NSF-Programms *Materials World Network* gefördert wurde (DFG Gi 243/6).

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

Tagungsbeiträge

- „Induced ‚de Vries-like‘ behavior in a FLC mixture with unusual behavior in layer thickness“, 38. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz **2010**, Poster.
- „Induced ‚de Vries-like‘ behavior in a FLC mixture with unusual behavior in layer thickness“, XIX Czech-Polish seminar ‘Structural and ferroelectric phase transitions’, Telc (Polen) **2010**, Poster.
- „Induced ‚de Vries-like‘ behavior and unusual thermal expansion in a commercial FLC mixture“, 23rd International Liquid Crystal Conference, Krakau (Polen) **2010**, Poster.
- „Unusual thermal expansion in FLC mixtures with induced ‚de Vries-like‘ behavior“, 11th European Conference on Liquid Crystals, Maribor (Slowenien) **2011**, Poster.
- „Mixtures of ‚de Vries‘ liquid crystals with first- and second-order SmA-SmC phase transitions“, 39. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Hamburg **2011**, Poster.
- „Approaching the tricritical point of binary mixtures of de Vries materials“, 24rd International Liquid Crystal Conference, Mainz **2012**, Poster.
- „A room-temperature de Vries-like ferroelectric mixture for display applications“, 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Magdeburg **2013**, Poster.
- „Compensation of smectic layer contraction in ‚de Vries-type‘ liquid crystals“, 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Magdeburg **2013**, Vortrag.

- „Compensation of smectic layer contraction in carbosilane ‚de Vries-type‘ liquid crystals“, 41. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Magdeburg **2013**, Vortrag.

Publikationen

- „Tuning ‚de Vries-like‘ properties in binary mixtures of liquid crystals with different molecular lengths“, Q. Song, A. Bogner, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8202-8204.
- „Design of liquid crystals with ‚de Vries-like‘ properties: carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine mesogens suitable for chevron-free FLC formulations“, C. P. J. Schubert, A. Bogner, J. H. Porada, K. Ayub, T. Andrea, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4581-4589.
- „Design of liquid crystals with ‚de Vries-like‘ properties: The effect of carbosilane nanosegregation in 5-phenyl-1,3,4-thiadiazole mesogens“, K. M. Mulligan, A. Bogner, Q. Song, C. P. J. Schubert, F. Giesselmann und R. P. Lemieux *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8270-8276.
- „De Vries liquid crystals studied by polarized Raman spectroscopy and X-ray diffraction: sugar-loaf or unconventional distribution function?“, A. Sanchez Castillo, A. Bogner und F. Giesselmann, in Vorbereitung.

Danksagung

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

- Prof. Dr. Frank Gießelmann für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses spannenden Themas und die Chance, an einem internationalen Forschungsprojekt mitarbeiten zu dürfen,
- Prof. Dr. Sabine Laschat für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Peer Fischer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,
- den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Julia Boos, Johanna Bruckner, Ute Dawin, Ingo Dierking, Sonja Dieterich, Clarissa Dietrich, Marc Harjung, Constanze Hägele, Stefan Jagiella, Frank Jenz, Nadia Kapernaum, Friederike Knecht, Daniel Krüerke, Dieter Leicht, Carsten Müller, Dorothee Nonnenmacher, Simon Rekowski, Alberto Sanchez-Castillo, Christian Schlick, Florian Schörg, Peter Staffeld, Boris Tschertsche und Iris Wurzbach für die gute Arbeitsatmosphäre, angeregte Diskussionen und allgemein eine spaßige Zeit,
- Robert Lemieux und seinem Arbeitskreis an der Queen's University (Kingston, Ontario, Kanada) für die Bereitstellung vieler neuer Substanzen und die sehr fruchtbare Zusammenarbeit,
- Per Rudquist und Sven Lagerwall für die gute Zusammenarbeit sowie Per Rudquist für die Ermöglichung des Forschungsaufenthalts an der Chalmers University of Technology (Göteborg, Schweden),
- allen weiteren Mitgliedern des MWN-Projekts, insbesondere Mikhail Osipov, Noel Clark, David Walba und Joe Maclennan für lehrreiche wissenschaftliche Diskussionen und unterhaltsame Gespräche auf zahlreichen Projektmeetings und Tagungen,
- meinen Forschungspraktikanten Berenice Heid und Sven Scholz für ihr großes Engagement,
- Martin Kaller und Markus Mansueto aus dem Arbeitskreis von Sabine Laschat sowie Nadia Kapernaum und Gabriele Bräuning für die Durchführung zahlreicher DSC-Messungen,
- den mechanischen und elektronischen Werkstätten, den chemisch-technischen Assistentinnen und den Sekretärinnen für Hilfen aller Art,
- meiner Familie und meinen Freunden für den Rückhalt und die Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse	I
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Kalamitische Flüssigkristalle	3
1.2 Die ferroelektrische SmC*-Phase	5
1.3 Das ‚de Vries‘-Verhalten	9
1.3.1 Modelle zum Mechanismus des ‚de Vries‘-Phasenübergangs	13
1.3.2 Ungewöhnliches Verhalten des elektroklinen Effekts bei einem ‚de Vries‘-Material	19
2 Zielsetzung	23
3 Experimentelle Techniken und Analysemethoden	27
3.1 Polarisationsmikroskopie	27
3.2 Registrierende Differentialkalorimetrie (DSC)	29

3.3	Elektro-optische Messungen	31
3.3.1	Polarisations-optische Messung des Direktorneigungswinkels . . .	33
3.3.2	Automatisierte elektro-optische Messung des Direktorneigungswinkels	34
3.3.3	Manuelle elektro-optische Messung des Direktorneigungswinkels .	36
3.3.4	Bestimmung der elektrischen Polarisation	38
3.3.5	Messung der ferroelektrischen Schaltzeit	40
3.4	Röntgenstreuung	42
3.4.1	Röntgenkleinwinkelstreuung	43
3.4.2	Röntgenweitwinkelstreuung	46
3.4.3	Herausforderungen bei der Untersuchung der SmC-Phase mittels 2D-Detektoren	49
3.4.4	Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2	53
3.5	Molecular modelling	58
4	Untersuchte Substanzen	59
5	Teil A: Einfluss der Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf das ‚de Vries‘-Verhalten	65
5.1	Spezielle Grundlagen: Landau-Theorie	66
5.1.1	Einführung in die Landau-Theorie	66
5.1.2	Anwendung der Landau-Theorie auf den chiralen SmA*-SmC*-Phasenübergang	70
5.2	Untersuchung der Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs	75
5.2.1	Kalorimetrische und polarisationsmikroskopische Untersuchungen	76

5.2.2	Synchrotron-Untersuchungen	80
5.2.3	Analyse elektro-optischer Messungen mit der Landau-Theorie	82
5.3	Untersuchung des ‚de Vries‘-Charakters	94
5.4	Das Verhalten des elektroklinen Effekts	98
5.5	Resumé	102
6	Teil B: Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Organosiloxanen und Organocar-	
	bosilanen	105
6.1	Spezielle Grundlagen: Design-Strategien für Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘- Typ	106
6.2	Variation der Carbosilan-Endgruppe	110
6.2.1	Untersuchung der Phasensequenzen	110
6.2.2	Untersuchung der Nanosegregation und des ‚de Vries‘-Verhaltens	114
6.2.3	Diskussion	125
6.3	Variation des mesogenen Kerns in Organosiloxanen und Organocarbosilanen	129
6.3.1	Vergleich des ‚de Vries‘-Verhaltens	129
6.3.2	Untersuchung des Mechanismus der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung	139
6.3.3	Diskussion eines Modells der nanosegregierten Schichten	161
6.4	Resumé	169
7	Teil C: Formulierung einer Mischung für anwendungsnahe elektro-optische Un-	
	tersuchungen	171
7.1	Auswahl der Mischungskomponenten	172
7.2	Charakterisierung der eutektischen Mischung	177

8 Zusammenfassung	187
9 Summary	191
10 Literatur	195
A Systematische Namen und Phasensequenzen	205
B Übersicht über die in Kapitel 6.2 bestimmten Parameter	209

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der wichtigsten Phasen calamitischer Flüssigkristalle	3
1.2	Symmetrie der SmC- und der SmC*-Phase	5
1.3	Helixkonfiguration und oberflächenstabilisierte Anordnung einer ferroelektrischen SmC*-Phase	6
1.4	Schematische Darstellung des elektroklinen Effekts	8
1.5	Einfaches Modell zur Veranschaulichung der Schichtschumpfung am SmA-SmC-Phasenübergang	9
1.6	Schematische Darstellung und Foto von Zick-Zack-Defekten der SmC-Phase in SSFLC-Zellen	11
1.7	Vergleich des Direktorneigungswinkels und der normierten Schichtdicke einer ‚de Vries‘-Substanz mit einem konventionellen Flüssigkristall	12
1.8	Einfluss von L_{eff} , S_2 und θ auf die Schichtdicke	15
1.9	Zwei Modelle der SmA-SmC-Phasenumwandlung als Unordnungs-Ordnungs-Übergang	16
1.10	Darstellung der Nanosegregation und Erklärung des ‚de Vries‘-Verhaltens durch Änderung der Interdigitation	18
1.11	Vergleich des unterschiedlichen Verhaltens von S_2 und $L_{\text{eff}}/L_{\text{eff}}(T_{\text{AC}})$ zweier ‚de Vries‘-Organosiloxane	20
1.12	Elektrokliner Effekt von W415	22

3.1	Aufbau des verwendeten Polarisationsmikroskops	28
3.2	Schematischer Aufbau einer Flüssigkristallzelle	31
3.3	Ferroelektrisches Schalten einer SmC*-Phase	32
3.4	Schematische Darstellung der automatisierten elektro-optischen Messung des Direktorneigungswinkels	35
3.5	Schematischer Aufbau der automatisierten elektro-optischen Messung des Direktorneigungswinkels	37
3.6	Bestimmung des Direktorneigungswinkels durch manuelle elektro-optische Messungen	38
3.7	Bestimmung der Polarisation und der Spontanpolarisation aus dem Pola- risationsumkehrstrom	39
3.8	Bestimmung der ferroelektrischen Schaltzeit	41
3.9	Schematischer Aufbau eines Röntgenexperiments	43
3.10	Schematischer Aufbau des <i>SAXSess</i> -Systems	44
3.11	Kalibrationsmessung mit Silberbehenat	45
3.12	Schematischer Aufbau des <i>NanoStar</i> -Systems	46
3.13	Schematische Darstellung eines 2D-Röntgenbeugungsexperiments	48
3.14	Schematische Darstellung möglicher Röntgenbeugungsbilder orientierter SmA- und SmC-Phasen	50
3.15	Bedeutung des Magnetfeldes bei der Bildung von <i>Monodomänen</i> einheitli- cher Neigungsrichtung	52
3.16	Herausforderungen beim Bestimmen des Neigungswinkels θ_χ	53
3.17	Berechnete Orientierungsverteilungsfunktion und beispielhaftes Streuprofil	54
3.18	Berechnete Intensitätsprofile $I(\chi)$ für verschiedene S_2	57

4.1	Allgemeines Aufbauprinzip und Strukturformeln der in Teil A und Teil B untersuchten Substanzen	60
4.2	Strukturformeln der in Teil C verwendeten Substanzen	61
4.3	Energieminimierte Konformationen der in Abschnitt 6.2 untersuchten Substanzen	62
4.4	Energieminimierte Konformationen der in Abschnitt 6.3 untersuchten Substanzen	63
4.5	Texturbilder des Organosiloxans SiloxPhPOC9(inv)	64
5.1	Temperaturabhängiger Verlauf des Direktorneigungswinkels für Phasenübergänge verschiedener Ordnungen	68
5.2	Schematische Darstellung der Landau-Potentiale für Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung	69
5.3	Schematische Auftragung der Polarisierung über den Neigungswinkel	72
5.4	Schematische Auftragung der Temperatur über den Neigungswinkel	73
5.5	Strukturformeln der in Teil A verwendeten Substanzen	76
5.6	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Texturen der Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.50$ und $x_{C4^*} = 1.00$	77
5.7	Quasi-binäres Phasendiagramm der Mischung SiloxPhPC4/SiloxPhPC9 + 10 % F11	78
5.8	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ am SmA*-SmC*-Phasenübergang in einer Flüssigkristallzelle	79
5.9	Synchrotron-Röntgendiffraktogramme von $x_{C4^*} = 0.00$	81
5.10	Synchrotron-Röntgendiffraktogramme von $x_{C4^*} = 0.30$	81
5.11	Synchrotron-Röntgendiffraktogramme von $x_{C4^*} = 1.00$	82
5.12	Auftragung von χ_0 gegen die elektrische Feldstärke für $x_{C4^*} = 0.62$	83

5.13	Auftragung der Polarisation gegen den Direktorneigungswinkel für die Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.30$, $x_{C4^*} = 0.40$ und $x_{C4^*} = 1.00$. .	84
5.14	Auftragung der Temperatur gegen den Direktorneigungswinkel für die Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.30$, $x_{C4^*} = 0.40$ und $x_{C4^*} = 1.00$. .	85
5.15	Übersicht über die sechs erhaltenen Landau-Parameter	87
5.16	Auftragung des Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ für verschiedene Mischungszusammensetzungen x_{C4^*}	89
5.17	Landau-Potentiale der Mischungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.40$ und $x_{C4^*} = 1.00$	92
5.18	Auftragung der normierten smektischen Schichtdicke gegen die relative Temperatur für unterschiedliche Molenbrüche x_{C4^*}	95
5.19	Temperaturabhängiger Verlauf des Direktorneigungswinkels für unterschiedliche Molenbrüche x_{C4^*}	95
5.20	Vergleich des induzierten Direktorneigungswinkels für die Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.40$, $x_{C4^*} = 0.50$ und $x_{C4^*} = 1.00$	99
5.21	Verhalten des Direktorneigungswinkels in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke	100
6.1	Rotationsbarrieren von Organotrisiloxanen und Organocarbotrisilanen . .	108
6.2	Vergleich der Phasensequenzen von vier Modellsubstanzen	110
6.3	Phasensequenzen bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	112
6.4	Texturbilder von TriSiPhTzOC3Cl und C6PhTzOC6Cl	113
6.5	Temperaturabhängiger Verlauf des Direktorneigungswinkels bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	114
6.6	Vergleich der Röntgenbeugungsbilder von C6PhTzOC6Cl und TriSiPhTz-OC6Cl	116
6.7	Vergleich der Integration über den Kleinwinkelbereich von Röntgenmessungen bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	117

6.8	Vergleich der Integration über den Weitwinkelbereich von Röntgenmessungen bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	119
6.9	Ordnungsparameter S_2 bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	120
6.10	Auftragung der normierten Schichtdicken gegen die relative Temperatur bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	121
6.11	Vergleich von d_{AC} , L_{eff} und L bei Variation der Carbosilan-Endgruppe . . .	124
6.12	Relative Energien der <i>gauche</i> -Konformere von Organocarbosilanen	128
6.13	Phasensequenzen von TriSiPhPOCn , TriSiPhPOCn(inv) und SiloxPhPOCn	130
6.14	Vergleich des Direktorneigungswinkels für TriSiPhPOCn und TriSiPhPOCn(inv)	131
6.15	Vergleich der relativen Schichtdicke bei Invertierung des Kerns	132
6.16	Vergleich der Schichtdicken für TriSiPhPOCn und TriSiPhPOCn(inv) . . .	134
6.17	Phasensequenzen von SiloxPhPOCn und SiloxPhPOCn(inv)	135
6.18	Vergleich der Schichtdicken für SiloxPhPOCn und SiloxPhPOCn(inv) . . .	136
6.19	Vergleich des Direktorneigungswinkels für SiloxPhPOCn und SiloxPhPOCn(inv)	137
6.20	Vergleich der Röntgenbeugungsbilder von TriSiPhPOC6 und TriSiPhPOC6(inv)	140
6.21	Unterschiedliche Integrationsbereiche im Intensitätsprofil über 2θ von TriSiPhPOC6	141
6.22	Vergleich der Intensitätsprofile über χ verschiedener Molekülsegmente von TriSiPhPOC6	142
6.23	Vergleich der Orientierungsordnungsparameter S_2 für verschiedene Molekülsegmente von TriSiPhPOC6	143
6.24	Vergleich verschiedener Intensitätsprofile $I(2\theta)$ von TriSiPhPOC6	144

6.25	Vergleich der Auswertung der 2D-Röntgenmessungen von TriSiPhPOC6 und TriSiPhPOC6(inv)	146
6.26	Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs von TriSiPhPOC6	147
6.27	Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs von TriSiPhPOC6(inv)	148
6.28	Vergleich der Röntgenbeugungsbilder von SiloxPhPOC4 und SiloxPhPOC4(inv)	150
6.29	Vergleich verschiedener Intensitätsprofile $I(2\theta)$ von SiloxPhPOC4	152
6.30	Vergleich der Auswertung der 2D-Röntgenmessungen von SiloxPhPOC4 und SiloxPhPOC4(inv)	153
6.31	Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs von SiloxPhPOC4	154
6.32	Mechanismus des SmA-SmC-Phasenübergangs von SiloxPhPOC4(inv)	155
6.33	Vergleich der für SiloxPhPOC9 mit verschiedenen Methoden bestimmten Ordnungsparametern S_2	156
6.34	Vergleich der für SiloxPhPOC9 mit verschiedenen Methoden bestimmten normierten Ordnungsparametern $S_2/S_2(T_{AC})$ mit $\Delta n/\Delta n(T_{AC})$	157
6.35	Übersicht über die $S_2/S_2(T_{AC})$ -Werte aller untersuchten Substanzen mit 5-Phenylpyrimidin-Kern	159
6.36	Übersicht über die S_2 -Werte aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit 5-Phenylpyrimidin-Kern	160
6.37	Schematischer Aufbau der Dimere und smektischen Schichten von Organocarbosilanen	162
6.38	Unterschiedliche Anordnungen der Kerne für TriSiPhPOC6 und TriSiPhPOC6(inv) am Phasenübergang	164
6.39	Vergleich der möglichen Anordnungen der Moleküle für TriSiPhPOC6 und TriSiPhPOC6(inv)	166
7.1	Phasensequenzen und Kennzahlen R der Mischungskomponenten der ‚de Vries‘-Mischung	173

7.2	Bestimmung des Vorzeichens von P_0 für TriSiPhTzC6Cl + 10 % F11	174
7.3	Berechnetes Schmelzdiagramm von TriSiPhTzC6Cl und TriSiPhPzOC7Cl	176
7.4	Texturbilder der Mischung e10	177
7.5	Vergleich der DSC-Kurven der dotierten Mischungskomponenten sowie der Mischungen e10 und e20	178
7.6	Relative Schichtdicken der dotierten Mischungen e10 und e20	180
7.7	Vergleich der Ausrichtung der Mischung e20 in zwei unterschiedlichen Flüssigkristallzellen	181
7.8	Vergleich der Ausrichtung der Mischung e20 in der SmC*-Phase bei verschiedenen Temperaturen	182
7.9	Auftragung des Direktorneigungswinkels der Mischung e20	183
7.10	Messung der ferroelektrischen Schaltzeit der Mischung e20 bei Raumtemperatur	184
7.11	Temperaturabhängige Auftragung der Schaltzeit der Mischung e20	185

Tabellenverzeichnis

5.1	Landau-Regeln	67
5.2	Vergleich der Quotienten $\frac{\chi_0 C}{a}$ für verschiedene Substanzen	90
5.3	Maßzahlen R des Mischungssystems SiloxPhPC4/SiloxPhPC9 + 10 % F11	96
5.4	Vergleich des induzierten Neigungswinkels des Mischungssystems Silox-PhPC4 / SiloxPhPC9 + 10 % F11	98
6.1	Maßzahlen R bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	122
6.2	Vergleich von d_{AC} , L_{eff} und L bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	124
6.3	Vergleich der Abstände der Kohlenwasserstoff-Segmente bei Variation der Carbosilan-Endgruppe	127
6.4	Maßzahlen R beim Vergleich von TriSiPhPOCn und TriSiPhPOCn(inv)	134
6.5	Maßzahlen R beim Vergleich von SiloxPhPOCn und SiloxPhPOCn(inv)	137
6.6	Vergleich von R , d_{AC} , L_{eff} und L bei unterschiedlicher Ausrichtung des aromatischen Kerns	160
6.7	Prozentualer Anteil der molaren Massen und daraus berechnete effektive Längen der Molekülsegmente	163
7.1	Vergleich des Vorzeichens von P_0 der beiden Mischungskomponenten für zwei Dotierstoffe	174
7.2	Phasensequenzen und Schmelzenthalpien der Mischungskomponenten mit und ohne Dotierung	175

7.3	Vergleich der Phasenabfolge und der Spontanpolarisation der Mischungen e10 und e20	179
A.1	Systematische Namen und Phasensequenzen Teil 1	206
A.2	Systematische Namen und Phasensequenzen Teil 2	207
B.1	Übersicht über die in Kapitel 6.2 bestimmten Parameter	209

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole und Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
2D	zweidimensional
A	Querschnittsfläche
$A_1, A_2, A_3, A_4, A_{\text{ges}}$	Integralflächen
AM1	semi-empirische quantenchemische Methode: <u>A</u> ustin <u>M</u> odel <u>1</u>
b	zweiter Landau-Koeffizient
B	Richtung des magnetischen Feldes
b. E.	beliebige Einheiten
B3LYP	Beckes 3-Parameter Hybridverfahren zur Dichtefunktionaltheorie mit der Lee, Yang und Parr Korrelationsfunktion (<u>B</u> ecke- <u>3</u> -Parameter- <u>L</u> ee- <u>Y</u> ang- <u>P</u> arr)
bzw.	beziehungsweise
c	dritter Landau-Koeffizient
C	bilinearer Kopplungskoeffizient
C_2	zweizählige Drehachse
C_{2h}, C_2	Punktgruppen
ca.	circa
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (engl.: <i>charge-coupled device</i>)
Cr	kristalliner Festkörper (engl.: <i>crystal</i>)
d	Schichtdicke
D	Abstand zwischen Probe und Detektor
d_A	Schichtdicke in der SmA-Phase
d_{AC}	Schichtdicke am SmA-SmC-Phasenübergang
d_C	Schichtdicke in der SmC-Phase
d. h.	das heißt

Abkürzung	Bedeutung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DSC	registrierende Differentialkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i>)
E	elektrischer Feldvektor
E	Stärke des elektrischen Feldes
E_0, E_1, E_2, E_3	unterschiedliche Stärken elektrischer Felder
E_0	Amplitude des elektrischen Feldes
e_C	elektrokliner Koeffizient
E_{rel}	relative Energie
endo	endotherm
engl.	englisch
<i>et al.</i>	und andere (lat.: <i>et alia</i>)
f	Frequenz des elektrischen Feldes
$f(\beta)$	uniaxiale Orientierungsverteilungsfunktion
f_{2n}	Entwicklungskoeffizienten der Ordnung $2n$
FLCD	ferroelektrische Flüssigkristall-Anzeige (engl.: <i>ferroelectric liquid crystal display</i>)
g	Freie Enthalpiedichte
g_0	Teil der Freien Enthalpiedichte, welche nicht durch den Phasenübergang beeinflusst wird
griech.	griechisch
ΔH_m	Schmelzenthalpie
HeNe	Helium-Neon
i	Laufvariable
I	Intensität
I_0	Anfangsintensität
I_P	Polarisationsumkehrstrom
$I_{BG}(\chi)$	Hintergrundintensität
$I_{exp}(\chi)$	experimentell ermittelte Streuintensität
inkl.	inklusive
ITO	Indium dotiertes Zinnoxid (engl.: <i>indium tin oxide</i>)
$\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$	Schichtnormalen
$\mathbf{K}_0, \mathbf{K}_S$	Wellenvektoren
k_i	Molekülschwerpunkte
Kw	Kohlenwasserstoff-Molekülsegment
L	natürliche Zahlen und 0

Abkürzung	Bedeutung
L	Moleküllänge
L_{eff}	effektive Moleküllänge
L_i	Moleküllängen bei verschiedenen Konformationen
lat.	lateinisch
LCD	Flüssigkristall-Anzeige (engl.: <i>liquid crystal display</i>)
m	Längsachse der Moleküle
m	mittlere Anzahl Moleküle pro Gruppe
m	natürliche Zahl
m	Masse
M	Molare Masse
n, n₁, n₂	Direktor der flüssigkristallinen Phasen
n	natürliche Zahlen und 0
n	Beugungsordnung
N	nematische Phase
N*	chirale nematische Phase
Δn	Doppelbrechung
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NSF	<i>National Science Foundation</i>
p	Helixganghöhe (engl.: <i>pitch</i>)
P	Vektor der elektrischen Polarisierung
P	elektrische Polarisierung
P_{2L}	Legendre-Polynome der Ordnung $2L$
P_0	Konstante, welche das Vorzeichen der elektrischen Spontanpolarisierung bestimmt
P_s	Vektor der spontanen elektrischen Polarisierung
P_s	spontane elektrische Polarisierung
δP	Vektor der induzierten elektrischen Polarisierung
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion (engl. <i>orientational distribution function</i>)
PRS	polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie
q	Streuvektor
q	Betrag des Streuvektors
r	Reibrichtung
R	Maßzahl zur Quantifizierung des ‚de Vries‘-Charakters
r_{vdW}	van-der-Waals-Radius
R_g	allgemeine Gaskonstante ($R_g = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Abkürzung	Bedeutung
S_2	Orientierungsordnungsparameter (nematischer Ordnungsparameter)
S_4	Ordnungsparameter
S_{2L}	Entwicklungskoeffizienten der Ordnung $2L$
S_{\max}	maximale Schichtschumpfung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: <i>small angle X-ray scattering</i>)
Silan	Carbosilan-Molekülsegment
SmA	smektische A-Phase
SmA*	chirale smektische A-Phase
SmB	smektische B-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmC*	chirale smektische C-Phase
sog.	sogenannt
SSFLC	oberflächenstabilisierter Flüssigkristall (engl.: <i>surface-stabilized ferroelectric liquid crystal</i>)
t	Zeit
T	Temperatur
T_0	Umwandlungstemperatur eines Phasenübergangs erster Ordnung
T_C	Temperatur an einem Phasenübergang (kritische Temperatur)
T_{AC}	Temperatur der SmA-SmC-Phasenumwandlung
T_{AC}^*	Temperatur der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung
T_m	Schmelztemperatur
U_{Signal}	angelegte elektrische Spannung
U_{Photo}	von der Photodiode gemessene elektrische Spannung
u. a.	unter anderem
UV	ultraviolett
V	Volumen
w	mittlerer Abstand zwischen Molekülsegmenten
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (engl.: <i>wide angle X-ray scattering</i>)
x	Molenbruch
x, y, z	kartesische Koordinaten

Abkürzung	Bedeutung
Δx	Dicke von Flüssigkristallzellen
x_{C4^*}	Molenbruch der ‚Komponenten‘ SiloxPhPOC4 + 10 % F11
XRD	Röntgenstreuung (engl.: <i>X-ray diffraction scattering</i>)
Z	Normalisierungskonstante
z. B.	zum Beispiel

Griechische Symbole

griechisches Symbol	Bedeutung
α	erster Landau-Koeffizient
$\delta\alpha$	Fluktuationen des Winkels zwischen den molekularen Längsachsen und dem Direktor
β	Winkel zwischen einer molekularen Längsachse und dem Direktor
γ	dimensionsloser Exponent
γ	Torsionswinkel
δ	Phasendifferenz
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
η	Rotationsviskosität
η	ein Ordnungsparameter
ϑ	Beugungswinkel
θ_0	Direktorneigungswinkel ohne elektrisches Feld
θ_{opt}	optisch bestimmter Direktorneigungswinkel
θ_χ	aus 2D-Röntgenmessungen bestimmter Direktorneigungswinkel
θ_d	aus der Schichtdicke bestimmter Direktorneigungswinkel
λ	Wellenlänge
φ	Azimutwinkel
ϕ	Drehwinkel
Φ	Volumenbruch
ρ	Dichte
σ	Spiegelebene
Σ	Translationsordnungsparameter (smektischer Ordnungsparameter)
τ_{10-90}	ferroelektrische Schaltzeit
$\delta\theta$	elektrokliner Effekt
χ	azimutaler Winkel
χ_0	generalisierte Suszeptibilität
ω	Kreisfrequenz
Ω	biquadratischer Kopplungskoeffizient

Kapitel 1

Einleitung

Seit Otto Lehmann 1889 den Begriff „flüssiger Kristall“ [1] geprägt hat, sind mehr als 125 Jahre vergangen, die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Substanzen faszinieren jedoch nach wie vor. Die heutzutage als Flüssigkristalle bezeichneten Materialien gelten immer noch als exotisch, obwohl viele Menschen täglich die technisch wichtigste Anwendung, die Flüssigkristall-Anzeige (engl.: *liquid crystal display*, LCD), verwenden. Allerdings sollte anstatt vereinfachend von Flüssigkristallen besser von flüssigkristallinen *Phasen* gesprochen werden, da dieser besondere Zustand auf den Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und dem Klärpunkt beschränkt ist. Da diese Phasen also zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase auftreten, werden sie auch Mesophasen (griech.: *mesos*, in der Mitte gelegen) genannt. Moleküle, die solche Mesophasen bilden, werden daher auch als Mesogene bezeichnet.

Allgemein wird zwischen zwei Arten flüssigkristalliner Phasen unterschieden. Die Phasenabfolge *lyotroper* flüssigkristalliner Phasen hängt bei konstantem Druck sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration eines Amphiphils, welches selbst keine flüssigkristallinen Phasen aufweisen muss, in einem isotropen Lösungsmittel ab. In diesem Fall ist die flüssigkristalline Phase aus Molekülaggregaten, den sogenannten Mizellen oder Lamellen aufgebaut. Dagegen sind die *thermotropen* flüssigkristallinen Phasen aus einzelnen mesogenen Molekülen aufgebaut. Für jede dieser Substanzen hängt die Phasenabfolge bei konstantem Druck jeweils nur von der Temperatur ab.

Die Mesogene zeichnen sich durch eine ausgeprägte Formanisotropie aus. So gibt es stäbchenförmige (kalamitische), scheibchenförmige (diskotische), bananenförmig gebogene (engl.: *bent-core*) und brettförmige (sanidische) Mesogene. In flüssigkristallinen Phasen weisen diese im Gegensatz zu Kristallen keine dreidimensionale Positionsfernord-

nung auf, sind also fließfähig, verfügen aber im Unterschied zu gewöhnlichen Flüssigkeiten über eine langreichweitige Orientierungsfernordnung der Mesogene. Dies führt zur Richtungsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften (z. B. zur Doppelbrechung), eigentlich eine Charakteristikum von Kristallen. Diese *Kombination* aus anisotropen Eigenschaften und Fluidität zeichnet die flüssigkristallinen Phasen aus.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich thermotrope flüssigkristalline Phasen kalamitischer Mesogene untersucht, weshalb im Folgenden nur auf diese näher eingegangen wird. Weitere Informationen zu flüssigkristallinen Phasen finden sich z. B. in [2–4]. Zur Vereinfachung werden nachfolgend Substanzen, welche flüssigkristalline Phasen aufweisen, schlicht als Flüssigkristalle bezeichnet.

Nach diesem kurzen Überblick über die flüssigkristallinen Phasen werden im Folgenden noch einige für diese Arbeit wichtigen Grundlagen erläutert. Zunächst werden die kalamitischen Flüssigkristalle genauer vorgestellt. Anschließend wird auf die Eigenschaften der chiralen ferroelektrischen smektischen C*-Phase eingegangen und zuletzt werden die Besonderheiten des in dieser Arbeit eingehend untersuchten sogenannten ‚de Vries‘-Verhaltens präsentiert. Einen umfassenderen Überblick smektischer Flüssigkristalle und des ‚de Vries‘-Verhaltens findet sich in [5].

1.1 Kalamitische Flüssigkristalle

Ein typisches kalamitisches Mesogen besteht aus einem starren aromatischen Kern und langen, flexiblen terminalen Alkylketten. Die beispielhafte Strukturformel eines solchen Moleküls ist in Abbildung 1.1a gezeigt. In schematischen Modellen werden diese kalamitischen Mesogene durch starre Stäbchen oder Ellipsoide repräsentiert. In Abbildung 1.1c–f ist die Abfolge der wichtigsten Phasen bei abnehmender Temperatur dargestellt. Es treten nicht immer alle Phasen auf, aber die prinzipielle Abfolge der Phasen ist normalerweise gleich.

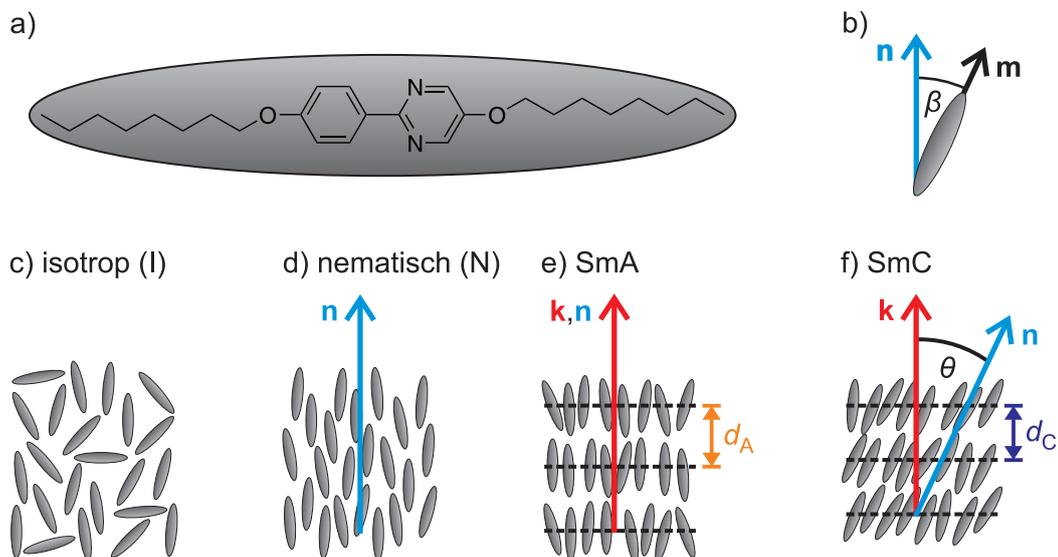


Abbildung 1.1: a) Strukturformel eines typischen kalamitischen Mesogens, welches vereinfacht als Stäbchen dargestellt wird. b) In flüssigkristallinen Phasen fluktuieren die molekularen Längsachsen \mathbf{m} um den Direktor \mathbf{n} . Die isotrope (c), die nematische (d), die smektische A- (SmA, e) und die smektische C-Phase (SmC, f) sind schematisch dargestellt. Die smektischen Phasen weisen eine Schichtstruktur mit der Schichtdicke d_A bzw. d_C auf. Die SmC-Phase zeichnet sich durch einen um den Direktorneigungswinkel θ gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{k} geneigten Direktor aus. Nach [6].

Im isotropen Zustand verhält sich das Ensemble der Moleküle wie eine gewöhnliche Flüssigkeit, es tritt keinerlei Fernordnung auf (Abbildung 1.1c). Beim Abkühlen bildet sich zunächst die Mesophase mit dem niedrigsten Ordnungsgrad. Die nematische Phase (von griech.: *nema*, Faden, N) in Abbildung 1.1d weist lediglich eine *Orientierungsfernordnung* auf. Dies bedeutet, dass die Moleküle in einem makroskopischen Bereich eine Vorzugsrichtung besitzen, entlang derer sie im Mittel parallel ausgerichtet sind. Diese Richtung wird mit dem Einheitsvektor \mathbf{n} , dem sogenannten Direktor, bezeichnet.

Bei noch tieferen Temperaturen folgen die smektischen (von griech.: *smegma*, Seife) Phasen, zunächst die smektische A-Phase (SmA, Abbildung 1.1e), dann die smektische

C-Phase (SmC, Abbildung 1.1f), die zusätzlich zur Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale *Positionsfernordnung* der Molekülschwerpunkte aufweisen. Als Folge dieser Translationsordnung bilden sich smektische Schichten mit der smektischen Schichtdicke d_A bzw. d_C . Die Positionsfernordnung tritt entlang der smektischen Schichtnormalen \mathbf{k} auf. In der SmA-Phase ist diese parallel zum Direktor, wohingegen in der SmC-Phase \mathbf{n} gegenüber \mathbf{k} geneigt ist (engl.: *tilted*) und mit \mathbf{k} den Direktorneigungswinkel θ einschließt.

Ein Maß für die Güte der Orientierungsfernordnung der molekularen Längsachsen \mathbf{m} einzelner Moleküle um den Direktor \mathbf{n} (Abbildung 1.1b), welcher der mittleren Richtung aller \mathbf{m} 's entspricht, ist der Ordnungsparameter S_2 [7] (siehe auch Abschnitt 3.4.4):

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

wobei es sich bei β um den Winkel zwischen einer molekularen Längsachse \mathbf{m} und \mathbf{n} handelt. Dieser zeitliche Mittelwert über alle Orientierungen eines einzelnen Moleküls entspricht dem Mittelwert der Orientierungen aller Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt (ergodisches Theorem [8]). In calamitischen Mesophasen nimmt S_2 Werte zwischen 0 (keinerlei Orientierungsordnung, isotrop) und 1 (perfekte Orientierungsordnung, $\beta = 0^\circ$ für alle Moleküle) an. Typische Werte für S_2 in der SmA-Phase sind 0.6–0.9 [9].

Die Positionsfernordnung in smektischen Phasen wird mit einem zusätzlichen Ordnungsparameter, dem smektischen Ordnungsparameter Σ beschrieben [10, 11]:

$$\Sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi k_i}{d} \right) \right\rangle, \quad (1.2)$$

mit k_i als Position des Schwerpunkts des Moleküls i entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} und d als smektische Schichtdicke. Wenn die Schwerpunkte der Moleküle wie in der nematischen Phase gleichverteilt sind, so ist keine Positionsfernordnung vorhanden und der smektische Ordnungsparameter beträgt Null. Dagegen wären in einer hypothetischen, perfekt geordneten smektischen Phase die Molekülschwerpunkte exakt periodisch angeordnet ($k_i = 0, d, 2d, \dots$) und folglich gilt $\Sigma = 1$. In der SmA-Phase weist Σ typischerweise Werte zwischen 0.7 und 0.8 auf [12, 13]. Allerdings ist der smektische Ordnungsparameter experimentell schwerer zugänglich als der nematische.

1.2 Die ferroelektrische SmC*-Phase

Bis hierhin wurden nur achirale Mesogene betrachtet. Sind die Moleküle, welche die flüssigkristallinen Phasen bilden, allerdings chiral, so sind auch die Phasen chiral (außer es handelt sich um eine äquimolare Mischung *beider* Enantiomere, also ein Racemat). Diese chiralen flüssigkristallinen Phasen werden mit einem Stern gekennzeichnet (z. B. SmA*, SmC*). Auch durch Zugabe eines chiralen Dotierstoffes, welcher selbst nicht über flüssigkristalline Phasen verfügen muss, können chirale Phasen induziert werden.

Der Einfluss der chiralen Mesogene auf die lokale Symmetrie der smektischen Phasen ist in Abbildung 1.2 veranschaulicht. In der SmC-Phase spannen die Schichtnormale \mathbf{k} und der um θ dazu geneigte Direktor \mathbf{n} die sogenannte Neigungsebene auf, welche im Falle achiraler Moleküle auch eine Spiegelebene (σ) ist, und senkrecht dazu befindet sich die zweizählige Drehachse C_2 (Abbildung 1.2a). Diese Phase hat somit die Punktgruppe C_{2h} . Dagegen besitzt die SmC*-Phase in Abbildung 1.2b wie alle chiralen Phasen keine Spiegelebene mehr. Das hat zur Folge, dass die zweizählige Drehachse zur polaren Achse wird und sich die Symmetrie auf die Punktgruppe C_2 reduziert.

Durch diese reduzierte Symmetrie ist es prinzipiell möglich, dass sich die transversalen Dipolmomente der Mesogene in der SmC*-Phase entlang der C_2 -Achse makroskopisch zur spontanen elektrischen Polarisation \mathbf{P}_s addieren. Dieses transversale Di-

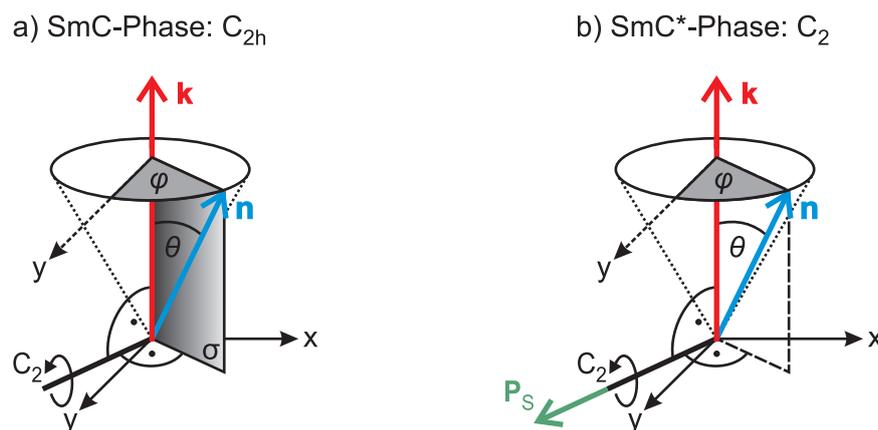


Abbildung 1.2: Veranschaulichung der Symmetrie der SmC- und der SmC*-Phase: a) Die SmC-Phase besitzt neben einer zweizähligen Drehachse C_2 auch die von der Schichtnormalen \mathbf{k} und dem, durch den Direktorneigungswinkel θ und den Azimutwinkel φ definierten, Direktor \mathbf{n} aufgespannte Spiegelebene σ als Symmetrieelement. Die daraus resultierende Punktgruppe ist C_{2h} . b) Als Folge der Chiralität tritt in der SmC*-Phase keine Spiegelebene mehr auf und die Punktgruppe wird zu C_2 . Hier ist eine spontane elektrische Polarisation \mathbf{P}_s entlang der polaren Achse senkrecht zu \mathbf{n} und \mathbf{k} vorhanden. Nach [14].

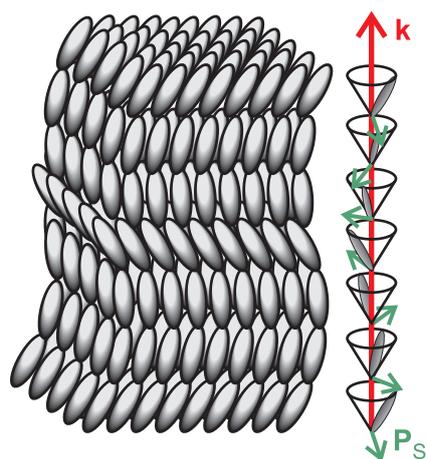
polmoment bezeichnet bei kalamitischen Molekülen die Komponente des Gesamtdipolmoments senkrecht zur Moleküllängsachse, im Gegensatz zum longitudinalen Dipolmoment, welches als die parallele Komponente definiert ist. Dagegen führt im Fall der achi-ralen SmC-Phase die Spiegelebene dazu, dass sich die Beiträge des transversalen Dipolmoments gegenseitig aufheben. Wie von Robert B. Meyer gezeigt, ist das Auftreten der Spontanpolarisation nicht nur an die Chiralität, sondern auch an den Direktorneigungswinkel θ gekoppelt [15]:

$$|\mathbf{P}_s| = P_0 |\mathbf{k} \times \mathbf{n}| = P_0 \sin \theta, \quad (1.3)$$

wobei die Konstante P_0 , welche die Richtung der Spontanpolarisation bestimmt, sowohl positiv als auch negativ sein kann (siehe Abschnitt 3.3.4).

Allerdings kann die Spontanpolarisation normalerweise in Abwesenheit eines elektrischen Feldes \mathbf{E} makroskopisch nicht beobachtet werden, da chirale SmC*-Phasen eine helikale Überstruktur ausbilden. In Abbildung 1.3a ist eine solche Helix abgebildet, bei der sich die Neigungsrichtung des Direktors zur Schichtnormalen kontinuierlich entlang \mathbf{k} ändert, wobei die Ganghöhe p (engl.: *pitch*) der Drehung des Direktors um 2π entspricht. Üblicherweise ist p ($1 \mu\text{m}$ – $100 \mu\text{m}$) viel größer als die smektische Schichtdicke d (einige Nanometer). Da sich wegen der helikalen Struktur die Direktorrichtung und somit auch die Richtung von \mathbf{P}_s von Schicht zu Schicht ändert, kompensieren sich die einzelnen Beiträge und makroskopisch kann keine Spontanpolarisation beobachtet werden.

a) Helixkonfiguration der SmC*-Phase



b) die zwei Schaltzustände in einer SSFLC-Zelle

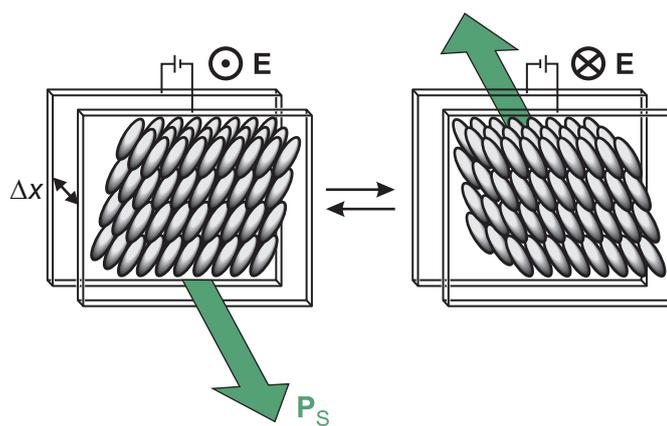


Abbildung 1.3: a) Schematische Darstellung der helikalen Überstruktur einer SmC*-Phase entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} mit der Ganghöhe p . Da sich die Richtung der spontanen elektrischen Polarisation \mathbf{P}_s von Schicht zu Schicht ändert, kann sie makroskopisch nicht beobachtet werden. b) In einer SSFLC-Zelle der Dicke Δx gibt es aufgrund der Oberflächenstabilisierung nur die zwei gezeigten stabilen Zustände. \mathbf{P}_s weist jeweils in Richtung des elektrischen Feldes \mathbf{E} , also entweder nach vorne oder nach hinten. Nach [6, 16].

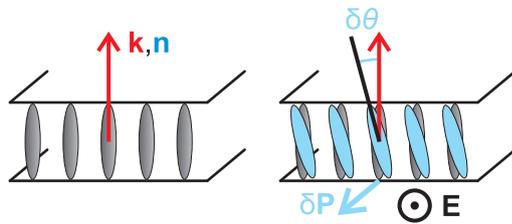
Eine makroskopische Polarisierung kann also nur erhalten werden, wenn die Ausbildung der helikalen Überstruktur unterdrückt wird. Dies kann durch elektrische und magnetische Felder sowie mit Oberflächenwechselwirkungen erreicht werden. Solche Oberflächenwechselwirkungen wurden zuerst von Noel A. Clark und Sven T. Lagerwall in sogenannten SSFLC-Zellen (engl.: *surface-stabilized ferroelectric liquid crystal*) genutzt [17]. Wenn der Abstand der inneren Zelloberflächen Δx (Zelldicke) kleiner als die Helixganghöhe ist ($\Delta x < p$), kann die Helixkonfiguration unterdrückt werden. Die Oberflächen dieser Zellen werden so behandelt, dass sich die Mesogene parallel dazu orientieren (siehe Abschnitt 3.3). Folglich ist auch der Direktor \mathbf{n} bevorzugt parallel zu den Oberflächen ausgerichtet, während die smektischen Schichten senkrecht zu den Grenzflächen stehen. Da also nur noch zwei mögliche azimutale Neigungsrichtungen zur Auswahl stehen, führt dies zur Bildung einer Domänenstruktur mit zwei unterschiedlichen Richtungen der spontanen elektrischen Polarisierung ($+P_0$ und $-P_0$, siehe auch Abbildung 3.3).

Wird nun senkrecht zu den Zelloberflächen ein elektrisches Feld \mathbf{E} angelegt, so sind die beiden Zustände nicht mehr energetisch äquivalent. Es ist jeweils die Neigungsrichtung bevorzugt, bei der \mathbf{P}_s parallel zum äußeren Feld orientiert ist. Bei einem Wechsel der Polarität des äußeren Feldes ändert sich auch die bevorzugte Neigungsrichtung und der Direktor geht durch eine Umorientierung um 2θ in den anderen stabilen Zustand über (Abbildung 1.3b). Ein solches Schalten der spontanen elektrischen Polarisierung zwischen zwei Zuständen wird als ferroelektrisches Schalten bezeichnet.

Wie bereits erwähnt, tritt aufgrund der Kopplung der Polarisierung und des Neigungswinkels (siehe Gleichung 1.3) normalerweise in der SmA*-Phase keine Polarisierung auf, es handelt sich also um eine paraelektrische Phase. Wird jedoch ein elektrisches Feld \mathbf{E} senkrecht zum Direktor angelegt, so wird, wie in Abbildung 1.4a dargestellt, ein Direktorneigungswinkel $\delta\theta$ induziert. Dies führt dann wie in einer SmC*-Phase zum Auftreten einer Polarisierung. Dieser sogenannte elektrokline Effekt tritt in allen chiralen smektischen Phasen auf. Stephen Garoff und Robert B. Meyer erklärten dies mit einer durch das elektrische Feld hervorgerufenen Verzerrung der Rotation um die lange Moleküllängsachse [18]. Die dabei induzierte Polarisierung $\delta\mathbf{P}$ führt aufgrund der Kopplung zwischen Polarisierung und Direktorneigungswinkel zu einer Änderung des Betrags des Direktorneigungswinkels um $\delta\theta$. Als Folge daraus tritt in der SmA*-Phase, die ohne elektrisches Feld keinen makroskopischen Direktorneigungswinkel aufweist, ein Neigungswinkel der Größe $\theta = \delta\theta$ auf. Wie in Abbildung 1.4b zu sehen ist, addieren sich in der SmC*-Phase der bereits ohne angelegtes elektrisches Feld vorhandene Neigungswinkel θ_0 und der durch das elektrische Feld induzierte Neigungswinkel $\delta\theta$ zum Gesamtneigungswinkel $\theta = \theta_0 + \delta\theta$. Die Gesamtpolarisierung \mathbf{P} setzt sich aus der schon vorhandenen Spontanpola-

risation \mathbf{P}_s und der induzierten Polarisation $\delta\mathbf{P}$ zusammen: $\mathbf{P} = \mathbf{P}_s + \delta\mathbf{P}$. Dieser elektrokliline Effekt ist proportional zur Stärke des elektrischen Feldes und zusätzlich noch von der Temperaturdifferenz zum SmA*-SmC*-Phasenübergang abhängig (siehe Abschnitt 1.3.2).

a) SmA*-Phase



b) SmC*-Phase

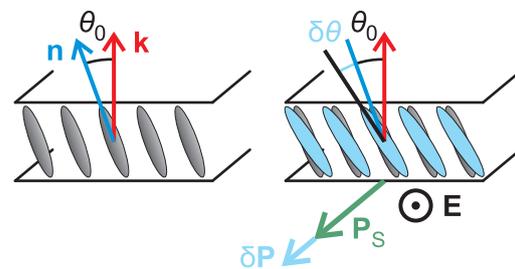


Abbildung 1.4: Illustration des elektroklinen Effekts. a) Durch Anlegen eines elektrischen Feldes \mathbf{E} senkrecht zum Direktor \mathbf{n} wird in der SmA*-Phase eine Polarisation $\delta\mathbf{P}$ in Richtung von \mathbf{E} und somit auch ein makroskopisch messbarer Direktorneigungswinkel $\delta\theta$ induziert. b) Da in der SmC*-Phase \mathbf{n} gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{k} schon um den Direktorneigungswinkel θ_0 geneigt ist, ist bereits eine Spontanpolarisation \mathbf{P}_s vorhanden. Ein elektrisches Feld induziert dann zusätzlich den Neigungswinkel $\delta\theta$, der sich zu $\theta = \theta_0 + \delta\theta$ addiert. Nach [19].

1.3 Das ‚de Vries‘-Verhalten

Im vorherigen Unterkapitel wurde gezeigt, dass sich Flüssigkristalle in der SmC*-Phase in einer SSFLC-Zelle ferroelektrisch schalten lassen. Es wurden bereits von der Firma Canon Prototypen von Computerbildschirmen solcher ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays (engl.: *ferroelectric liquid crystal display*, FLC) hergestellt [20], aber zur Zeit findet diese Technologie nur in Nischenmärkten (z. B. in Mikrodisplays [21, 22]) kommerzielle Anwendung. Und das, obwohl diese Methode einige Vorteile gegenüber den heute verwendeten, auf nematischen Flüssigkristallen basierenden, Technologien besitzt. So zeichnen sich FLCs z. B. durch besonders schnelle Schaltzeiten im Mikrosekundenbereich aus. Der Nachteil dieser Substanzen ist vor allem die Ausbildung bestimmter Defekte beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase ¹.

Im einfachsten Modell des SmA-SmC-Phasenübergangs werden die Mesogene als starre Stäbchen (engl.: *rigid rods*) mit der Moleküllänge L der *all-anti*-Konformation als Länge und perfekter Orientierungsordnung angenommen. In der SmA-Phase entspricht dann die Länge eines solchen Stäbchens (bzw. der Abstand der Molekülschwerpunkte benachbarter Schichten in Richtung der Schichtnormalen) der smektischen Schichtdicke d_A . Diese verringert sich beim Übergang in die SmC-Phase infolge des kollektiven Neigens der Moleküle ($d_C < d_A$):

$$d_C = d_A \cos \theta = L \cos \theta . \quad (1.4)$$

Die SmA-SmC-Phasenumwandlung geht also normalerweise mit einer sogenannten ‚Schichtschumpfung‘ einher (Abbildung 1.5).

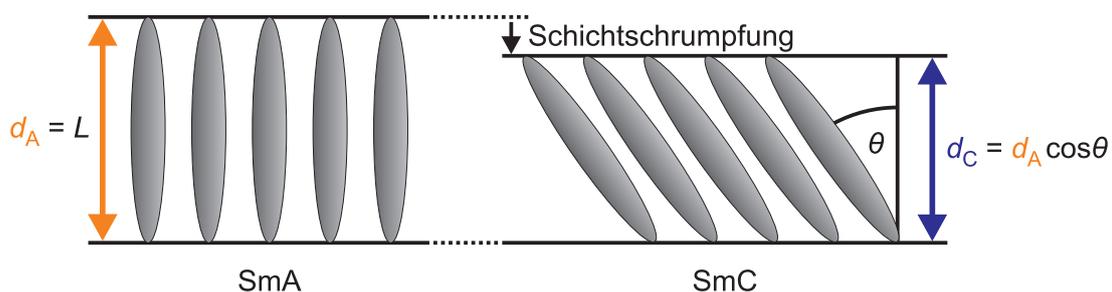


Abbildung 1.5: Die SmA-SmC-Phasenumwandlung konventioneller smektischer Flüssigkristalle zeichnet sich durch eine Schrumpfung der smektischen Schichtdicke aufgrund der Neigung der Moleküle in der SmC-Phase um den Direktorneigungswinkel θ aus ($d_C < d_A$). In diesem einfachen Modell entspricht die Schichtdicke der SmA-Phase d_A der Länge der Moleküle L .

¹Die meisten Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten sog. ‚de Vries‘-Verhaltens gelten sowohl für den chiralen als auch für den achiralen Fall. Deshalb wird hier für gewöhnlich vom achiralen Fall ausgegangen und die chirale Phasenbezeichnung nur verwendet, wenn die Chiralität Voraussetzung für die betrachtete Eigenschaft ist.

In Abbildung 1.6a ist der Idealfall einer *bookshelf*-Anordnung (engl. für Bücherregal) der SmA-Phase in einer SSFLC-Zelle veranschaulicht. Die Mesogene sind planar zu den Oberflächen orientiert und die smektischen Schichten stehen wie Bücher in einem Regal, mit der smektische Schichtdicke d_A als Abstand, senkrecht zu diesen Oberflächen. Kommt es nun beim Übergang in die SmC-Phase zur Schichtschumpfung, so knicken die Schichten ein (Abbildung 1.6b). Dies stellt die einzige Möglichkeit dar, die periodische Verankerung an den Oberflächen mit dem Abstand d_A zu erhalten und gleichzeitig die neue Schichtdicke d_C einzunehmen. Da die Faltung der Schichten in unterschiedliche Richtungen stattfindet, bilden sich zwischen den Bereichen unterschiedlicher Faltrichtungen dieser *chevron*-Konfiguration (franz. für Zick-Zack-Muster) zwei Arten sogenannter Zick-Zack-Defekte, welche abwechselnd entlang der Reibrichtung der Ausrichtungsschicht (siehe Abschnitt 3.3) auftreten (Abbildung 1.6c). Die hellen Defekte werden wegen ihrer an eine Haarnadel erinnernden Form als Haarnadeldefekte (engl.: *hairpin defects*) und die dunklen Defekte aufgrund ihrer charakteristischen Gestalt als Blitzdefekte (engl.: *lightning defects*) bezeichnet [23]. Diese Defekte beeinträchtigen den Kontrast eines Anzeigenelements, weshalb deren Entstehung durch ein aufwändiges Verfahren zur Orientierung der Moleküle verhindert werden muss. Es wären also Materialien *ohne* Schichtschumpfung am SmA-SmC-Phasenübergang erforderlich, um dieses Problem zu umgehen.

Der typische temperaturabhängige Verlauf des optisch bestimmten Direktorneigungswinkels θ_{opt} ² ist in Abbildung 1.7b für zwei Flüssigkristalle (**C82PhPOC8** und das Organosiloxan **Silox2PhPOC7Cl**) gezeigt. In der SmA-Phase beträgt er $\theta_{\text{opt}} = 0^\circ$ und mit abnehmender Temperatur in der SmC-Phase nimmt er bis zu einem Sättigungswert zu. Diese Temperaturabhängigkeit kann empirisch mit einem Potenzgesetz beschrieben werden:

$$\theta_{\text{opt}} \propto (T_{\text{AC}} - T)^\gamma, \quad T < T_{\text{AC}}, \quad (1.5)$$

mit T_{AC} als Temperatur der SmA-SmC-Phasenumwandlung und γ als dimensionslosem Exponenten.

²Verschiedene Messmethoden untersuchen unterschiedliche physikalische Eigenschaften der Mesogene und deshalb kann der Direktorneigungswinkel θ je nach Bestimmungsmethode eine leicht unterschiedliche physikalische Bedeutung haben. Darum wird in dieser Arbeit zwischen drei auf verschiedenen Wegen bestimmten Direktorneigungswinkeln unterschieden: Der optisch ermittelte Neigungswinkel θ_{opt} wird über die optische Achse der Phase bestimmt, welche sich auf die Polarisierbarkeitshauptachse der Moleküle bezieht (Methoden siehe Abschnitt 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3). Diese unterscheidet sich in den meisten Mesogenen von der Hauptträgheitsachse, welche für die röntgenographische Bestimmung ausschlaggebend ist. Diese erfolgt entweder durch Ermitteln der Verdrehung der Streumaxima im Weitwinkelbereich gegenüber den Kleinwinkelreflexen aus einer orientierten zweidimensionalen Messung (θ_χ , Methode siehe Abschnitt 3.4.3) oder durch Berechnung mittels Gleichung 1.4 aus den gemessenen smektischen Schichtdicken (θ_d).

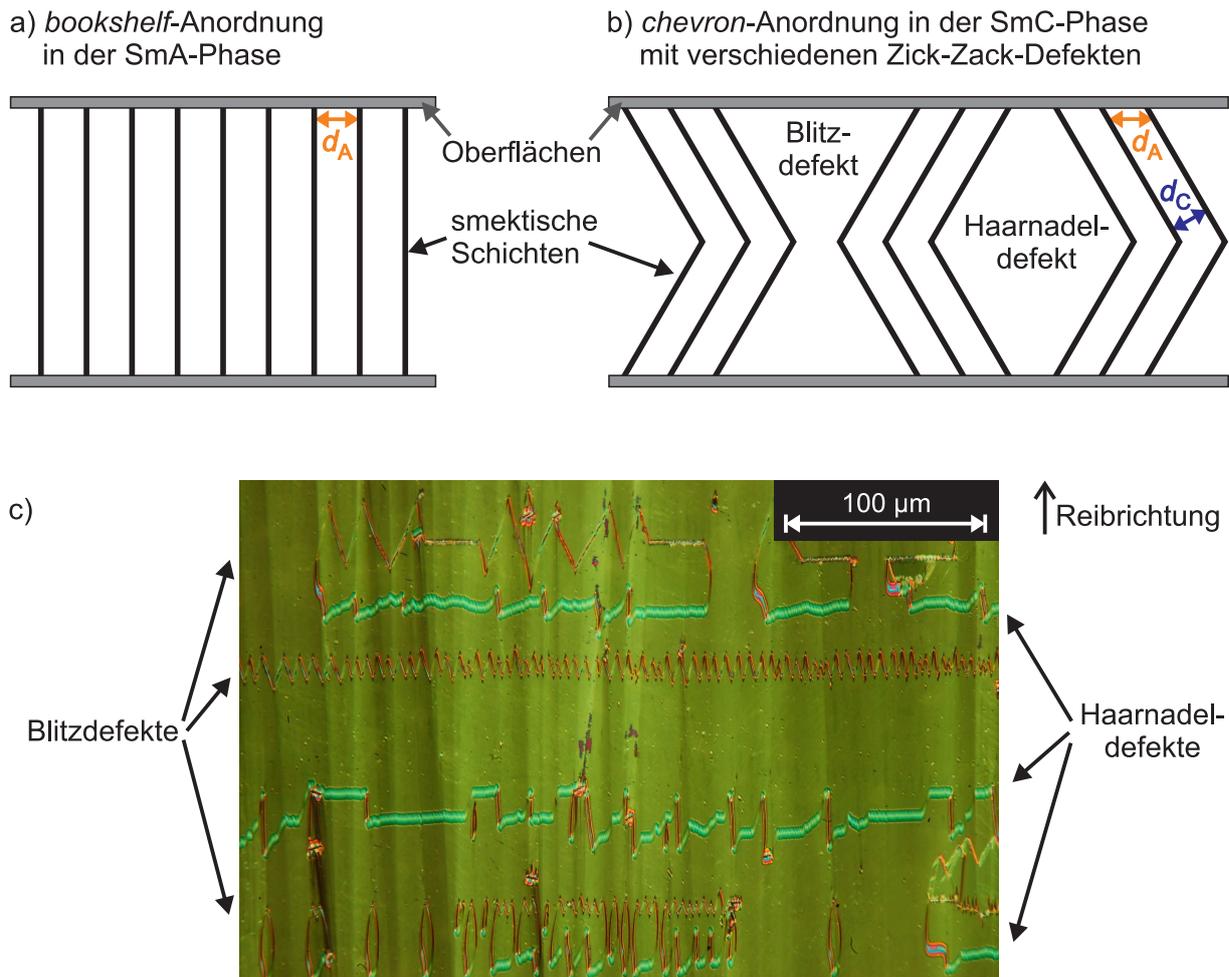


Abbildung 1.6: Veranschaulichung von Zick-Zack-Defekten der SmC-Phase in SSFLC-Zellen: a) In der SmA-Phase sind die smektischen Schichten mit der Schichtdicke d_A idealerweise in einer *bookshelf*-Konfiguration zwischen den Oberflächen der Zelle angeordnet. b) Beim Übergang in die SmC-Phase nimmt die Schichtdicke ab ($d_C < d_A$) und als Folge der Faltung der Schichten bildet sich die *chevron*-Konfiguration. Erfolgt die Faltung in unterschiedliche Richtungen, so können zwei verschiedene Arten von Zick-Zack-Defekten entstehen: Blitzdefekte und Haarnadeldefekte. Nach [6, 24]. c) Im Polarisationsmikroskop aufgenommenes Foto von Zick-Zack-Defekten der SmC*-Phase der ferroelektrischen Flüssigkristallmischung **Felix M4851-050** in einer 5.0 µm dicken SSFLC-Zelle.

Obwohl die Werte für θ_{opt} der beiden Substanzen sehr ähnlich sind, gibt es einen deutlichen Unterschied im Verlauf der normierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} ³ (Abbildung 1.7c). **C82PhPOC8** zeigt eine mit sinkender Temperatur in der SmC-Phase monoton abnehmende Schichtdicke. Die typische, große maximale Schichtschumpfung

$$S_{\text{max}} = \frac{d_{AC} - d_C}{d_{AC}} \cdot 100\% \quad (1.6)$$

³Für den Vergleich verschiedener Substanzen werden die physikalischen Größen oft auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normiert und diese relativen Werte betrachtet.

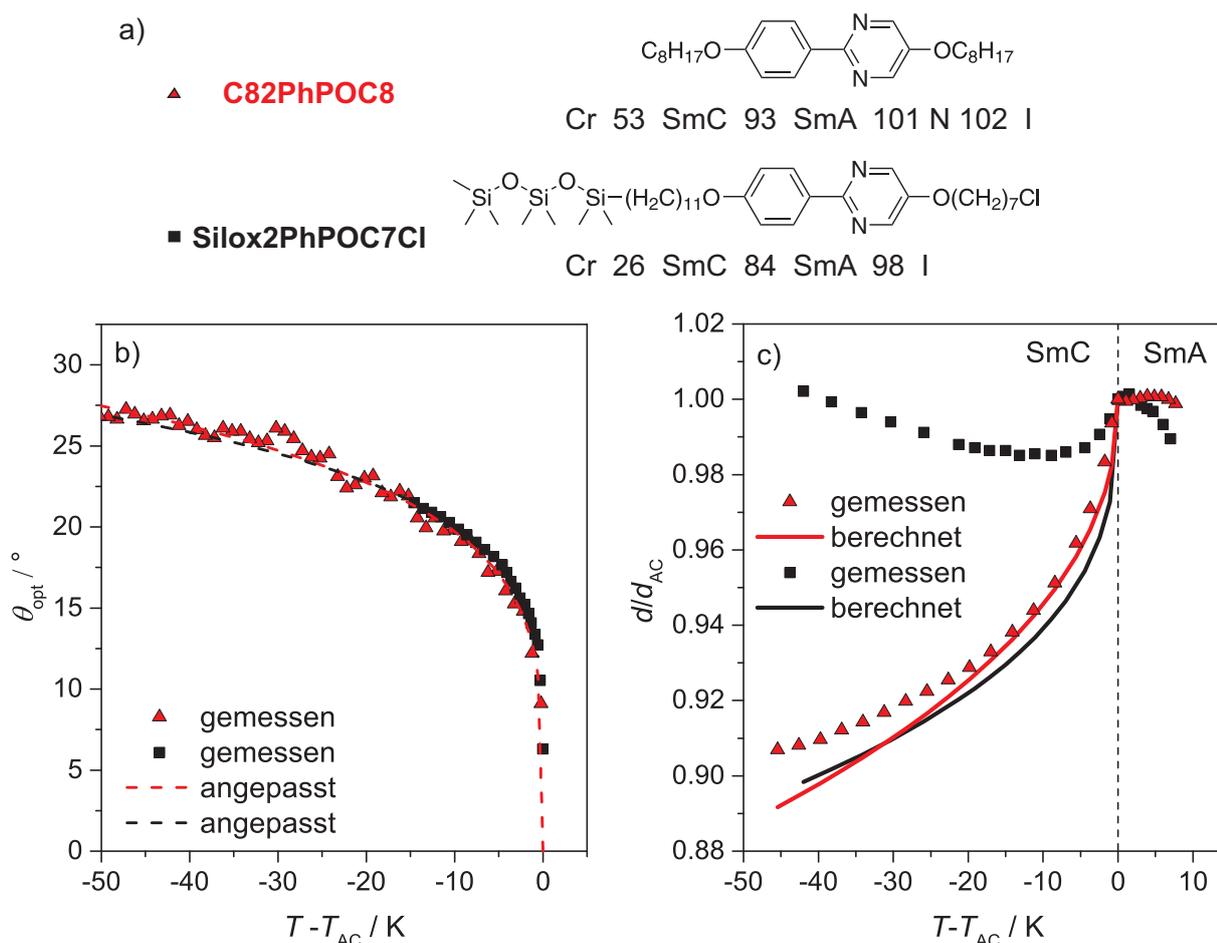


Abbildung 1.7: Vergleich des konventionellen Flüssigkristalls **C82PhPOC8** (Daten aus [25]) mit der ‚de Vries‘-Substanz **Silox2PhPOC7Cl** (Daten aus [26, 27]). a) Strukturformeln und Phasensequenzen in °C. Cr steht für die kristalline Phase. b) Beide Materialien weisen einen ähnlichen optisch gemessenen Direktorneigungswinkel θ_{opt} auf. Die Messwerte sind mit Gleichung 1.5 angepasst. c) Die gemessene starke Schichtschumpfung in der SmC-Phase von **C82PhPOC8** liegt in der Größenordnung der nach Gleichung 1.7 aus dem Neigungswinkel berechneten (rote Linie). Dagegen ist die gemessene Schichtschumpfung bei **Silox2PhPOC7Cl** viel kleiner als mit Gleichung 1.7 berechnet (schwarze Linie).

beträgt 9.3 %. Dagegen weist das Organosiloxan nur eine sehr kleine maximale Schichtschumpfung von 1.5 % auf. Außerdem nimmt die Schichtdicke bei **Silox2PhPOC7Cl** zu tieferen Temperaturen hin wieder zu.

Diese Messwerte werden mit der für das einfache Modell der starren Stäbchen mit perfekter Orientierungsordnung erwarteten Schichtdicke der SmC-Phase verglichen. Die Berechnung mit den Messwerten für θ_{opt} erfolgt analog zu Gleichung 1.4 mit folgender Beziehung:

$$d_C = d_A \cos \theta_{\text{opt}} . \quad (1.7)$$

Im Falle des **C82PhPOC8** stimmt die aus den optisch bestimmten Direktorneigungswinkeln berechnete Schichtdicke gut mit den röntgenographisch ermittelten Daten überein. Es handelt sich also fast um einen reinen Neigungsübergang. Ein solches Verhalten wird in dieser Arbeit als konventionelles Verhalten bezeichnet. Beim Organosiloxan gibt es hingegen einen großen Unterschied zwischen berechneter und gemessener Schichtdicke. Diese Phasenumwandlung lässt sich also nicht mit diesem einfachen Modell beschreiben. Solche Flüssigkristalle, welche eine viel kleinere Schichtschumpfung aufweisen als vom optischen Direktorneigungswinkel erwartet, werden zu Ehren von Adriaan de Vries als ‚de Vries‘-Substanzen bezeichnet. Er entwickelte mehrere Modelle, die diesen besonderen Phasenübergang als reinen Unordnungs-Ordnungs-Übergang beschreiben [28–30]. Dabei postulierte er auch, dass diese Art des Übergangs erster Ordnung sein müsse.

Der ‚de Vries‘-Charakter eines Flüssigkristalls kann mit einer von Clark *et al.* definierten Maßzahl R quantifiziert werden, bei welcher der durch röntgenographische Messungen der Schichtschumpfung ermittelte Neigungswinkel θ_d mit dem optisch bestimmten Neigungswinkel θ_{opt} verglichen wird [31]:

$$R = \frac{\theta_d}{\theta_{\text{opt}}} = \frac{\arccos\left(\frac{d_{\text{AC}}}{d_{\text{C}}}\right)}{\theta_{\text{opt}}}. \quad (1.8)$$

Ein hypothetisches, perfektes ‚de Vries‘-Material, welches überhaupt keine Schichtschumpfung aufweist, hätte den Wert $R = 0$, während für einen Flüssigkristall mit einem reinen Neigungsübergang $R = 1$ gilt.

1.3.1 Modelle zum Mechanismus des ‚de Vries‘-Phasenübergangs

Nur sehr wenige Flüssigkristalle weisen einen R -Wert von genau Eins auf, die überwiegende Anzahl liegt zwischen den Extremen $R = 0$ und $R = 1$. Dies legt den Schluss nahe, dass die SmA-SmC-Phasenumwandlung eine *Kombination* eines Neigungsübergangs und mindestens eines weiteren Mechanismus ist. Um die möglichen Mechanismen diskutieren zu können, wird ein etwas komplexeres Modell als das der starren Stäbchen mit perfekter Orientierungsordnung benötigt. In letzterem wurde als Länge der Stäbchen die Moleküllänge L der *all-anti*-Konformation angenommen. Da die einzelnen Mesogene in einer flüssigkristallinen Phase in einem Konformerengleichgewicht durchaus unter-

schiedliche Konformationen aufweisen können, wird stattdessen eine *effektive* molekulare Länge L_{eff} als Mittelwert der Längen L_i der verschiedenen Konformationen definiert [32]:

$$L_{\text{eff}} = \langle L_i \rangle . \quad (1.9)$$

Im hypothetischen Fall einer perfekten Orientierungsordnung entspräche dann die Schichtdicke der SmA-Phase d_A dieser effektiven Moleküllänge (Abbildung 1.8a). In Wirklichkeit ist der Orientierungsordnungsparameter S_2 in smektischen Phasen aber wegen Orientierungsfluktuationen kleiner als Eins. Diese nicht-perfekte Orientierungsordnung führt dann zu einer smektischen Schichtdicke, welche kleiner als die effektive Moleküllänge ist (Abbildung 1.8b). In Abbildung 1.8c ist zum Vergleich eine SmC-Phase mit der *gleichen* nicht-perfekten Orientierungsordnung gezeigt. Hier wird die Schichtdicke d_C zusätzlich noch durch die Neigung des Direktors \mathbf{n} gegenüber der Schichtnormalen \mathbf{k} reduziert, sodass die Schichtdicke in der SmC-Phase kleiner als in der SmA-Phase ist. Die smektische Schichtdicke d hängt also nach diesen Überlegungen von

- der effektiven molekularen Länge L_{eff} ,
- dem Orientierungsordnungsparameter S_2 und
- dem Direktorneigungswinkel θ

ab.

Dieser Zusammenhang wurde von Lagerwall *et al.* [34] zunächst nur für die SmA-Phase und schließlich von Nonnenmacher *et al.* [32] auch für die SmC-Phase mit folgender Gleichung quantifiziert:

$$d = \underbrace{L_{\text{eff}}}_{\text{effektive Moleküllänge}} \underbrace{[(S_2 + 2)/3]}_{\text{Orientierungsordnung}} \underbrace{\cos \theta}_{\text{Direktorneigungswinkel}} . \quad (1.10)$$

Demzufolge bedeutet eine größere Schichtdicke in der SmC-Phase als vom optischen Direktorneigungswinkel erwartet, dass sich beim SmA-SmC-Phasenübergang die effektive Moleküllänge *und/oder* die Orientierungsordnung erhöhen muss, um dies auszugleichen.

In Abbildung 1.9 sind zwei mögliche Modelle eines Unordnungs-Ordnungs-Übergangs, bei welcher die Orientierungsordnung bei der Phasenumwandlung von der SmA- zur SmC-Phase zunimmt, einerseits anhand eines Ensembles stäbchenförmiger Moleküle und andererseits als dreidimensionale Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion (engl. *orientational distribution function*, ODF) der molekularen Neigungs-

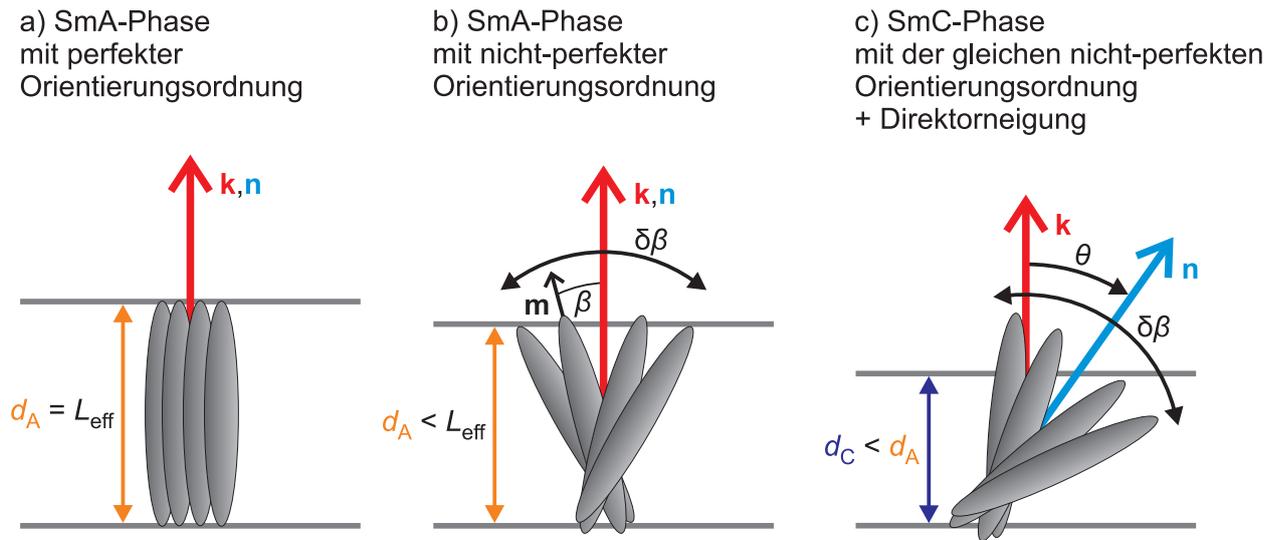


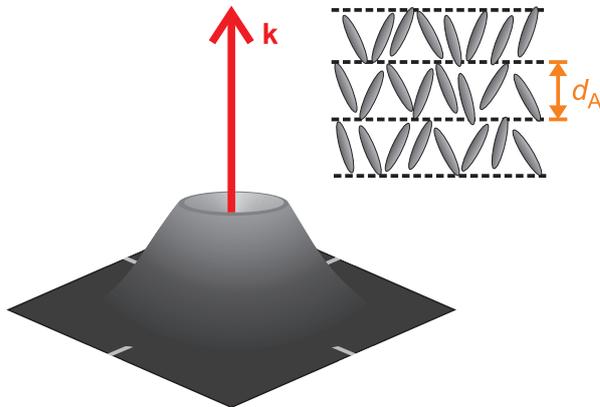
Abbildung 1.8: Die smektische Schichtdicke wird von drei Faktoren beeinflusst: a) In einer hypothetischen SmA-Phase mit perfekter Orientierungsordnung entspricht d_A der effektiven Moleküllänge L_{eff} . b) Im realen Fall ist die Orientierungsordnung aufgrund von Fluktuationen $\delta\beta$ der molekularen Längsachsen m um den Direktor n kleiner als Eins. Demzufolge gilt $d_A < L_{\text{eff}}$. c) In einer SmC-Phase mit der gleichen nicht-perfekten Orientierungsordnung ist die Schichtdicke d_C als Folge der kollektiven Neigung der Moleküle noch kleiner ($d_C < d_A$). Nach [33].

winkel veranschaulicht. In beiden Fällen sind die *einzelnen* Mesogene schon in der SmA-Phase bezüglich der Schichtnormalen k geneigt, allerdings in *verschiedene* azimutale Richtungen, sodass im Mittel der Direktor n parallel zu k ist. Allerdings gibt es einen Unterschied in der Form der ODF.

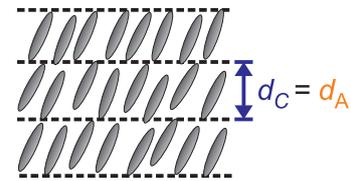
Im Falle der *volcano*-Verteilung (engl. für Vulkan, aufgrund der Form) weisen die einzelnen Moleküle einen ähnlichen Betrag des molekularen Neigungswinkels auf, der dem Direktorneigungswinkel in der SmC-Phase entspricht [35] (Abbildung 1.9a). Beim Übergang in die SmC-Phase erhöht sich dann hauptsächlich die azimutale Korrelation der Neigung der Moleküle und kaum die Neigung selbst. Dieses Modell basiert auf der ursprünglichen Theorie von Adriaan de Vries, nach der die einzelnen Moleküle in der SmA-Phase wie auf einem diffusen Konus (engl.: *diffuse cone model*) [29] angeordnet sind.

Die zweite mögliche Verteilung, welche nach ihrer an einen Zuckerhut erinnernden Form *sugar loaf*-Verteilung (engl. für Zuckerhut) genannt wird, hat im Unterschied zur *volcano*-Verteilung das Maximum bei einem molekularen Neigungswinkel von Null Grad [35] (Abbildung 1.9b). Es handelt sich aber um eine breite Verteilung, bei welcher der Betrag des mittleren molekularen Neigungswinkels dem Wert des Direktorneigungswinkels in der SmC-Phase entspricht. Beim Übergang in die SmC-Phase erhöht sich die azimutale Korrelation und zusätzlich wird die ODF deutlich schmäler. Ergebnisse der Messungen

a) SmA: *volcano*-Verteilung



c) SmC



b) SmA: *sugar loaf*-Verteilung

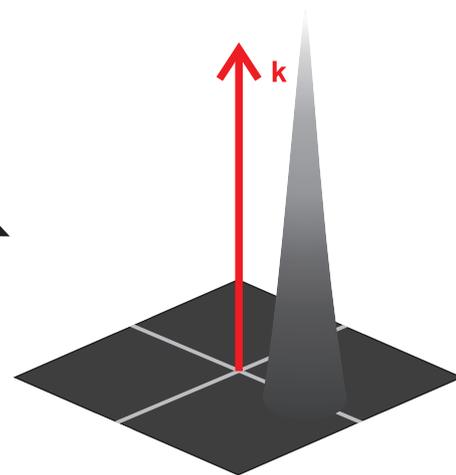
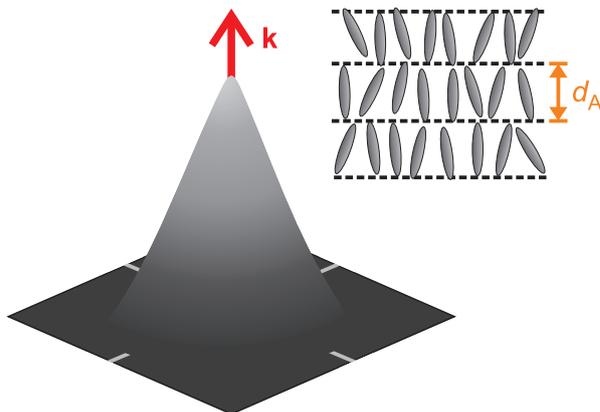


Abbildung 1.9: Zwei Modelle der SmA-SmC-Phasenumwandlung als Unordnungs-Ordnungs-Übergang ohne Schicht schrumpfung, jeweils dargestellt anhand eines Ensembles von Molekülen und der dreidimensionalen Orientierungsverteilung der molekularen Neigungswinkel. Sowohl im Falle der *volcano*-Verteilung (a), als auch der *sugar loaf*-Verteilung (b) sind die einzelnen Mesogene in der SmA-Phase in unterschiedliche azimutale Richtungen geneigt. c) Beim Übergang in die SmC-Phase erhöht sich die azimutale Korrelation und zusätzlich wird die ODF deutlich schmaler. Nach [6].

des Ordnungsparameters S_4 [36,37] lassen den Schluss zu, dass eine *sugar loaf*-Verteilung in der SmA-Phase eher die Realität widerspiegelt.

Auch für die Zunahme der effektiven Moleküllänge L_{eff} bei der SmA-SmC-Phasenumwandlung sind zwei Möglichkeiten denkbar. Zum Einen könnte sich die Konformation der Moleküle ändern und daraus eine größere effektiven Moleküllänge resultieren. Viel wahrscheinlicher ist aber die Änderung der Verzahnung (Interdigitation) der Moleküle. Diese Interdigitation ist bei den meisten ‚de Vries‘-Substanzen so stark ausgeprägt,

dass die smektischen Schichten als partielle Doppelschichten beschrieben werden können. Dies wird im Folgenden näher ausgeführt.

Die Ursache der Bildung der smektische Schichtstruktur ist neben der Anisotropie der London'schen Dispersionskräfte [38, 39] auch eine Segregation von Molekülsegmenten mit unterschiedlichem Raumbedarf, speziellen zwischenmolekularen Kräften oder konträren Eigenschaften, wie flexibel/starr oder polar/unpolar. Da diese Segregation nicht makroskopisch beobachtet werden kann, wird sie als Mikrosegregation oder aufgrund der Dimension im Nanometerbereich als Nanosegregation bezeichnet [40]. Die Situation einer konventionellen SmA-Phase ist in Abbildung 1.10a schematisch dargestellt. Die Mesogene bestehen typischerweise wie **C82PhPOC8** in Abbildung 1.7a aus einem aromatischen Kern und zwei flexiblen Alkylketten. Die aromatischen Kerne sind so angeordnet, dass sie hauptsächlich mit den Kernen der benachbarten Mesogene wechselwirken und nicht mit den Alkylketten. Allerdings ist die smektische Ordnung bei weitem nicht perfekt. Es kommt zu thermischen Fluktuationen der Moleküle entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} , den sogenannten *out-of-layer*-Fluktuationen.

Die meisten ‚de Vries‘-Substanzen besitzen wie **Silox2PhPOC7Cl** in Abbildung 1.7a zusätzlich noch ein Molekülsegment mit komplett anderen Eigenschaften, wie z. B. eine Trisiloxan-Endgruppe. Diese terminalen Siloxangruppen segregieren zu einer eigenen Teilschicht [41, 42] (Abbildung 1.10b), die im Falle der Organosiloxane durch röntgenographische Messungen nachgewiesen werden konnte [43, 44]. Als Folge daraus handelt es sich bei den smektischen Schichten nun nicht mehr um Einfachschichten, sondern um (partielle) Doppelschichten. Im Allgemeinen werden erst solche Mesogene als nanosegregierte Flüssigkristalle bezeichnet. Die Ausbildung der zusätzlichen Teilschicht hat eine sehr hohe Translationsordnung zur Folge, die *out-of-layer*-Fluktuationen werden unterdrückt. Die hohe smektische Ordnung sorgt vermutlich für die Stabilisierung der SmA-Phase trotz der niedrigen Orientierungsordnung bei ‚de Vries‘-Materialien [35, 45].

In Abbildung 1.10c ist schematisch die Struktur einer partiellen Doppelschicht in der SmA- und der SmC-Phase gezeigt. Nimmt der Grad der Interdigitation beim Übergang in die SmC-Phase ab, so führt dies zu einer größeren effektiven Moleküllänge, da L_{eff} nun als mittlere Länge eines ‚partiellen Dimers‘ definiert ist.

Es wurden Modelle vorgestellt, die erklären, wie die Orientierungsordnung und die effektive Moleküllänge beim SmA-SmC-Phasenübergang zunehmen können. Ob die Zunahme der Orientierungsordnung *oder* der effektiven Moleküllänge für das ‚de Vries‘-Verhalten verantwortlich ist, ist noch nicht geklärt. Allerdings wurden bei einigen

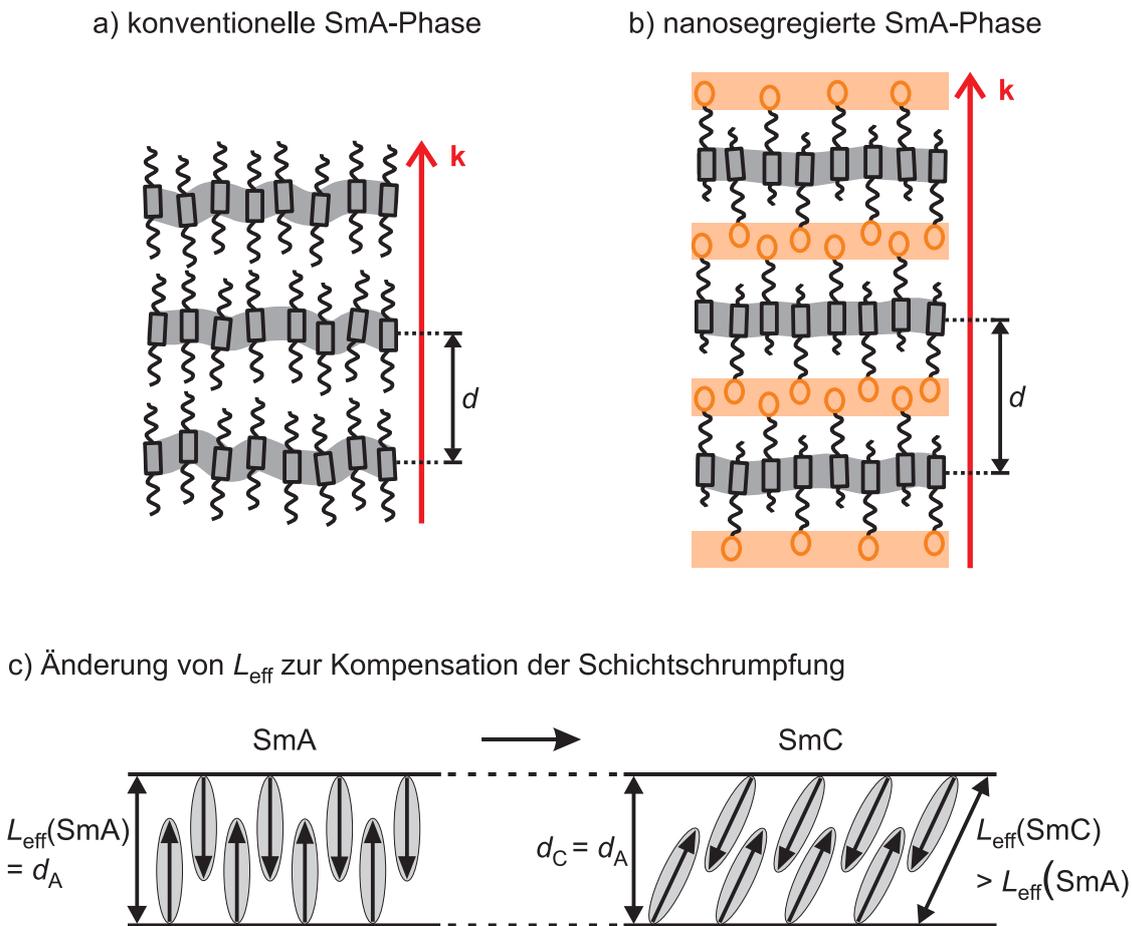


Abbildung 1.10: a) Die Schichtstruktur konventioneller SmA-Phasen ist u. a. die Folge der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten (Wellenlinien) und den aromatischen Kernen (Rechtecke). b) Besitzen die Mesogene zusätzlich noch eine nanosegregierende Endgruppe (Ellipsen), so führt die Bildung einer zusätzlichen Teilschicht zu einer Erhöhung der Translationsordnung. c) Die effektive Moleküllänge L_{eff} entspricht nun der Schichtdicke einer (partiellen) Doppelschicht aus antiparallel angeordneten Molekülen (hier durch entgegengesetzte Pfeilrichtung veranschaulicht). Beim Übergang in die SmC-Phase kann die Schichtschumpfung durch eine verringerte Interdigitation (größeres L_{eff}) ausgeglichen werden. Nach [6].

,de Vries'-Substanzen ungewöhnlich niedrige Orientierungsordnungsparameter in der SmA-Phase nachgewiesen (z. B. [27, 34, 46]). Außerdem gilt eine starke Änderung der Doppelbrechung - welche linear von S_2 abhängt [47] - als ein akzeptiertes Kriterium für den ,de Vries'-Phasenübergang [5]. Demzufolge sollte eine Erhöhung der Orientierungsordnung in jedem Fall zumindest einen *Beitrag* zum ,de Vries'-Verhalten liefern.

Im Jahr 2011 hat Satyendra Kumar dann eine Methode publiziert, mit der durch Röntgenmessungen an orientierten smektischen *Monodomänen* mit einheitlicher Direktorneigungsrichtung simultan die smektische Schichtdicke d , der Orientierungsordnungsparameter S_2 und der Neigungswinkel θ_χ bestimmt werden können [48]. θ_χ wird dabei aus der Verdrehung der Streumaxima im Weitwinkel gegenüber den Kleinwinkelreflexen er-

mittelt (siehe Abschnitt 3.4.3). Aus diesen drei Parametern kann durch Umstellen von Gleichung 1.10 die effektive Moleküllänge L_{eff} berechnet werden:

$$L_{\text{eff}} = \frac{3d}{(S_2 + 2) \cos \theta_\chi} . \quad (1.11)$$

Erst seitdem kann der Beitrag der Änderung von S_2 und L_{eff} zum ‚de Vries‘-Verhalten genauer untersucht werden. Da diese Untersuchungen experimentell sehr anspruchsvoll sind, wurden bisher erst Ergebnisse zu vier Substanzen veröffentlicht. Kumar *et al.* [48] und Nonnenmacher *et al.* [32] untersuchten jeweils zwei unterschiedliche ‚de Vries‘-Organosiloxane und kamen dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Für die zwei Substanzen **Silox2PhPOC7Cl** (Nonnenmacher *et al.*) und **SiloxPhPOC4** (Kumar *et al.*) werden in Abbildung 1.11b die S_2 -Werte und in Abbildung 1.11c die auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normierten relativen effektiven Moleküllängen $L_{\text{eff}}/L_{\text{eff}}(T_{\text{AC}})$ verglichen. **Silox2PhPOC7Cl** weist wie viele andere ‚de Vries‘-Substanzen einen sehr niedrigen Orientierungsordnungsparameter in der SmA-Phase auf, welcher nach einem kleinen Sprung in der SmC-Phase weiter monoton um ungefähr 40 % zunimmt. Im Gegensatz dazu liegen die S_2 -Werte von **SiloxPhPOC4** im Bereich von konventionellen SmA-Phasen und die Orientierungsordnung erhöht sich nur wenig und zwar sprunghaft direkt am Phasenübergang. Bei der effektiven Moleküllänge zeigt sich die umgekehrte Situation. Während $L_{\text{eff}}/L_{\text{eff}}(T_{\text{AC}})$ im Falle von **Silox2PhPOC7Cl** praktisch konstant ist, kann für **SiloxPhPOC4** ein starker Anstieg beobachtet werden.

Allerdings sind die jeweiligen Werte von **Silox2PhPOC7Cl** für das *ganze* Molekül ermittelt, wohingegen Kumar *et al.* für die Bestimmung bei **SiloxPhPOC4** nur das Kohlenwasserstoff-Segment des Moleküls (ohne Trisiloxan-Endgruppe) herangezogen haben. Anhand dieser widersprüchlichen Ergebnisse konnte also bisher nicht geklärt werden, ob die vom Direktorneigungswinkel in der SmC-Phase hervorgerufene Schichtschumpfung in ‚de Vries‘-Substanzen durch eine Erhöhung der Orientierungsordnung oder eine Vergrößerung der effektiven Moleküllänge kompensiert wird.

1.3.2 Ungewöhnliches Verhalten des elektroklinen Effekts bei einem ‚de Vries‘-Material

Eine Besonderheit chiraler Flüssigkristalle mit einem SmA*-SmC*-Phasenübergang vom ‚de Vries‘-Typ ist das Vorhandensein eines starken elektroklinen Effekts [49–52] (siehe Ab-

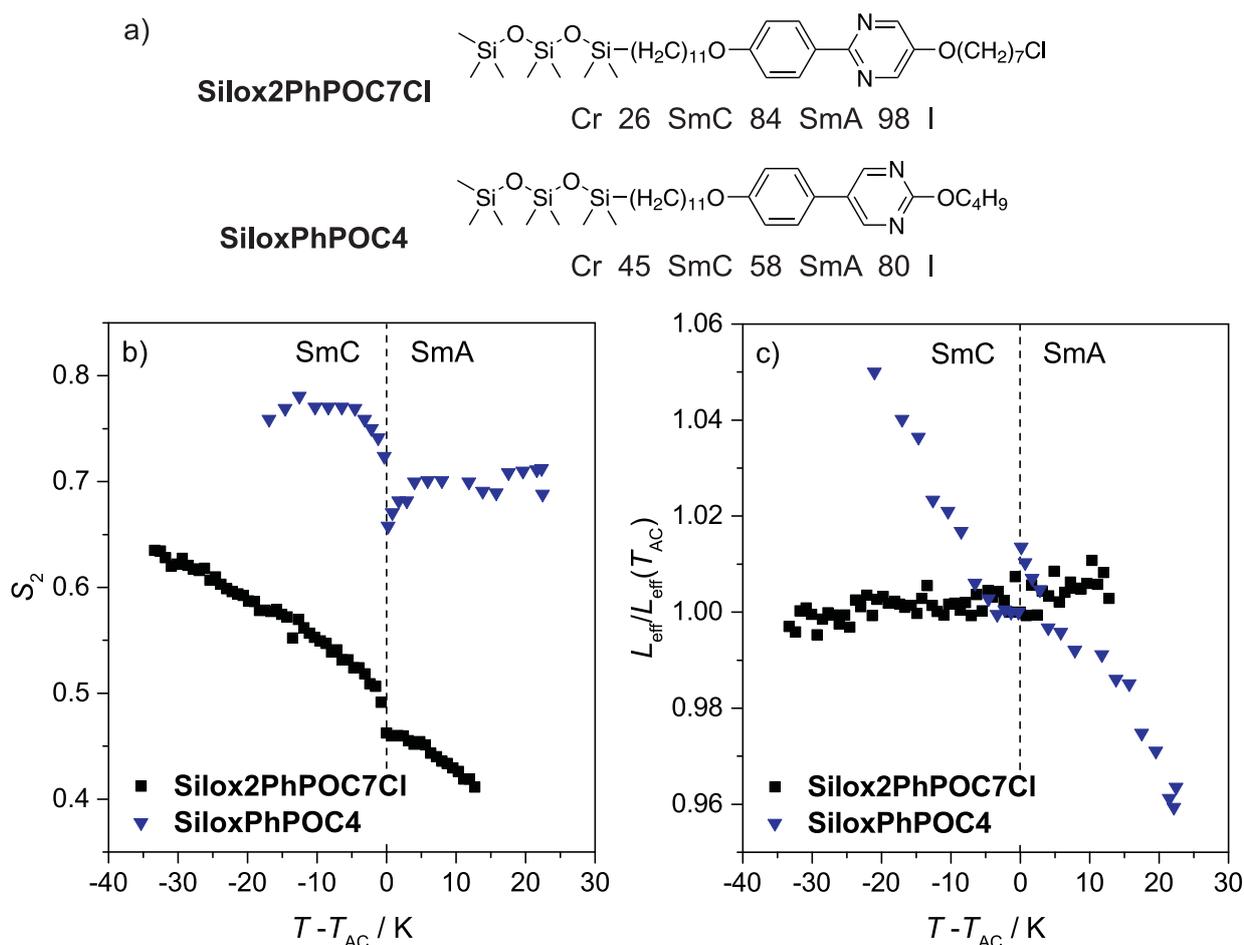


Abbildung 1.11: Vergleich der von Nonnenmacher *et al.* für **Silox2PhPOC7Cl** [32] und Kumar *et al.* für **SiloxPhPOC4** [48] erhaltenen Daten: b) **Silox2PhPOC7Cl** weist im Gegensatz zu **SiloxPhPOC4** sehr niedrige und stark temperaturabhängige Orientierungsordnungsparameter S_2 auf. c) Die auf den Wert am Phasenübergang normierte effektive Moleküllänge $L_{\text{eff}}/L_{\text{eff}}(T_{AC})$ ist im Falle von **Silox2PhPOC7Cl** praktisch konstant, wohingegen sie bei **SiloxPhPOC4** mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.

schnitt 1.2). Das von Walba *et al.* synthetisierte chirale Mesogen **W415** (Abbildung 1.12a) weist sogar im Vergleich zu anderen ‚de Vries‘-Substanzen einen so großen elektroklinen Effekt auf, dass er von den Autoren als ‚gigantisch‘ (engl.: „giant“ [53]) bezeichnet wurde. Neben der Stärke ist dabei auch dessen außergewöhnliche Temperaturabhängigkeit interessant.

Der induzierte Neigungswinkel $\delta\theta$ eines konventionellen ferroelektrischen Flüssigkristalls nimmt näherungsweise linear mit der Stärke des elektrischen Feldes E zu und divergiert am SmA*-SmC*-Phasenübergang ($T = T_{AC}$). Beide Näherungen, sowohl die Linearität als auch die Divergenz, eignen sich gut für die Beschreibung des tatsächlichen Verhaltens, mit Ausnahme der unmittelbaren Nähe der Phasenumwandlungstempera-

tur [19]. Die Proportionalitätskonstante zwischen $\delta\theta$ und E wird als elektrokliner Koeffizient e_C bezeichnet [54]:

$$\delta\theta = e_C E . \quad (1.12)$$

Unter Berücksichtigung dieser Näherungen resultiert die Beschreibung des elektroklinen Koeffizienten mit der Landau-Theorie (siehe Abschnitt 5.1) in folgenden Temperaturabhängigkeiten:

$$e_C = \frac{\varepsilon_0 \chi_0 C}{\alpha (T - T_{AC})} , \quad \text{für } T > T_{AC} \quad (1.13)$$

und

$$e_C = \frac{\varepsilon_0 \chi_0 C}{2\alpha (T_{AC} - T)} , \quad \text{für } T < T_{AC} . \quad (1.14)$$

Bei ε_0 handelt es sich um die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, bei χ_0 um die generalisierte Suszeptibilität und α ist der erste Landau-Koeffizient. $\delta\theta(T)$ nimmt also in der SmC*-Phase doppelt so schnell ab, wie in der SmA*-Phase; der Verlauf ist ähnlich der Form des griechischen Buchstaben λ .

Der durch Auswertung elektro-optischer Messungen mit Hilfe der Landau-Theorie bestimmte elektrokline Effekt $\delta\theta$ einer konventionellen ferroelektrischen Flüssigkristallmischung ist in Abbildung 1.12b bei verschiedenen elektrischen Feldstärken über der Temperatur aufgetragen. Dabei ist die typische λ -Form zu erkennen. Dagegen wird die $\delta\theta$ -Kurve für **W415** bei höherem elektrischen Feld in der SmA*-Phase immer flacher (Abbildung 1.12c) und zeigt einen ungewöhnlichen *konkaven* Verlauf. Dieser große und fast temperaturunabhängige elektrokline Effekt ist die Folge einer ‚de Vries‘-Phasenumwandlung schwach erster Ordnung, nahe des trikritischen Punktes (siehe Abschnitt 5.4).

Diese besonderen Eigenschaften erlauben eine Anwendung von **W415** zur schnellen Detektion des Enantiomerenüberschusses mit hohem Durchsatz bei organischen Substanzen (engl.: *high-throughput chirality detection*, [55, 56]). Dazu wird racemisches **W415** mit der zu untersuchenden Substanz dotiert. Enthält diese ein Enantiomer im Überschuss, so induziert ein elektrisches Feld einen messbaren Direktorneigungswinkel in der SmA*-Phase, der proportional zum Enantiomerenüberschuss ist. Da der elektrokline Effekt hier fast temperaturunabhängig ist, ist es für die Detektion weniger problematisch, dass die Zugabe der Probesubstanz die Phasenübergangstemperatur leicht verändert. Der momentane Nachteil dieser Methode ist, dass sich die zu untersuchende Substanz mit **W415** mischen muss. Deshalb wäre es erstrebenswert, auch andere Wirtsphasen mit diesen ungewöhnlichen Eigenschaften des elektroklinen Effekts zur Auswahl zu haben.

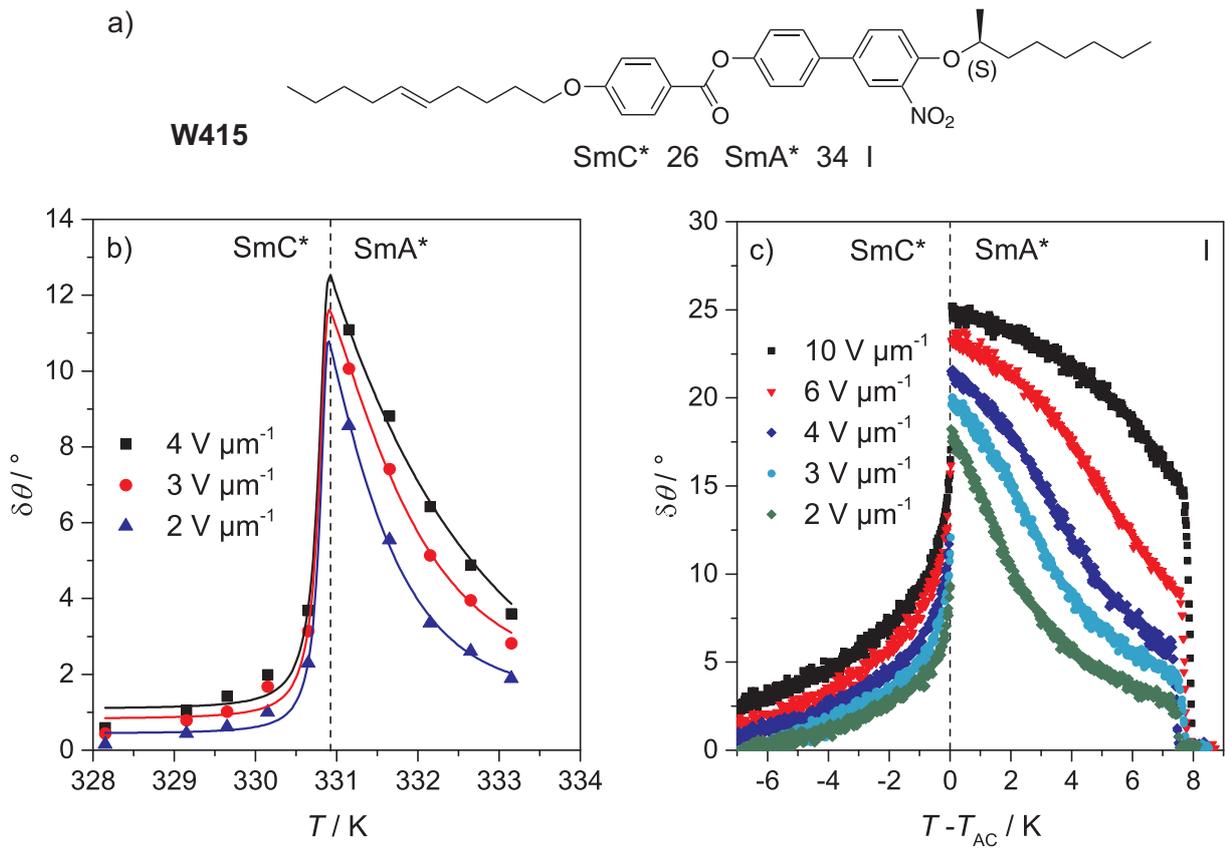


Abbildung 1.12: a) Strukturformel und Phasensequenz von **W415** [53]. b) Elektrokliner Effekt $\delta\theta$ der konventionellen ferroelektrischen Flüssigkristallmischung **FLC 6430** in der Nähe des SmA*-SmC*-Phasenübergangs (nach [57]). Bei allen elektrischen Feldstärken ist die typische λ -Form zu erkennen. c) Dagegen weist **W415** bei höheren Feldstärken einen *konkaven*, kaum temperaturabhängigen Verlauf in der SmA*-Phase auf (nach [25]).

Kapitel 2

Zielsetzung

In regulären Flüssigkristallen erfolgt der Übergang von der paraelektrischen SmA*- in die ferroelektrische SmC*-Phase als strukturelle Phasenumwandlung unter Abnahme der smektischen Schichtdicke. Diese Abnahme und das daraus folgende Auftreten von sogenannten Zick-Zack-Defekten verhindert die technische Anwendung der ansonsten sehr schnell schaltbaren ferroelektrischen Flüssigkristalle in Displays. Allerdings tritt bei einigen wenigen Substanzen, den sogenannten ‚de Vries‘-Materialien, so gut wie keine Schichtschumpfung auf, obwohl sie immer noch einen großen Direktorneigungswinkel besitzen. Deshalb werden seit einiger Zeit Anstrengungen unternommen, um solche Substanzen gezielt herzustellen und den Mechanismus dieser speziellen SmA-SmC-Phasenumwandlung zu verstehen. Zu diesem Zweck haben sich auch einige Arbeitsgruppen im Rahmen des internationalen NSF/DFG-Programms *Materials World Network* zum Verbundprojekt ‚*Fundamental science and device challenges of chiral/polar liquid crystals*‘ zusammengeschlossen. Im Rahmen dieses Projekts werden für diese Arbeit vor allem in Kooperation mit der auf Synthese von ‚de Vries‘-Flüssigkristallen spezialisierten Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux (Kingston, Ontario, Kanada) die folgenden Fragestellungen bearbeitet:

- Adriaan de Vries entwickelte nicht nur als erster eine Erklärung für diese außergewöhnliche Phasenumwandlung, er vermutete auch, dass die Voraussetzung dafür ein Phasenübergang erster Ordnung sei [28]. In den letzten Jahren wurden allerdings u. a. in meinem Arbeitskreis auch ‚de Vries‘-Substanzen mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung gefunden [49, 58]. Außerdem wurde vor kurzem von meiner Kollegin Nadia Kapernaum ein ungewöhnliches Verhalten des elektrokli-

nen Effekts bei einem Flüssigkristall mit kleiner relativer Schichtschumpfung und einer Umwandlung nahe dem trikritischen Punkt entdeckt [53].

Im ersten Teil der Arbeit soll daher untersucht werden, wie sich die thermodynamische Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf den ‚de Vries‘-Charakter auswirkt. Dafür soll eine ‚de Vries‘-Substanz mit einem Übergang erster Ordnung mit einer, welche einen Übergang zweiter Ordnung aufweist, gemischt und chiral dotiert werden. Die Ordnung des Phasenübergangs dieser Mischungen ist zunächst mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie, registrierender Differentialkalorimetrie und Synchrotron-Röntgenmessungen grob zu untersuchen. Anschließend sind Messungen des Direktorneigungswinkels und der Polarisation durchzuführen und mit Hilfe der Landau-Theorie auszuwerten, um die Ordnung der Umwandlung zu quantifizieren. Daran anknüpfend sind Röntgenmessungen für die Mischungen durchzuführen, um deren ‚de Vries‘-Charakter zu bestimmen. Schließlich soll die Stärke des elektroklinen Effekts in Abhängigkeit der Ordnung des SmA-SmC-Phasenübergangs untersucht werden.

- Viele ‚de Vries‘-Substanzen enthalten als gemeinsames Strukturmotiv eine terminale nanosegregierende Einheit. In letzter Zeit zeigte sich, dass eine Trisiloxan-Endgruppe dafür bestens geeignet ist. Allerdings ist diese nicht stabil gegenüber Hydrolyse, was ein Nachteil für mögliche Anwendungen ist. 2013 zeigten Lemieux *et al.*, dass die Trisiloxan-Endgruppe durch eine stabilere terminale Carbotrisilan-Einheit [59] ersetzt werden kann. Die bisher bekannten ‚de Vries‘-Organocarbosilane enthalten jedoch eine Kohlenstoff-Chlor-Bindung, welche nicht stabil gegenüber UV-Strahlung ist.

Jetzt soll durch Charakterisierung neuartiger Organocarbosilane mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenmessungen die Bibliothek bekannter ‚de Vries‘-Substanzen um chemisch stabilere Vertreter erweitert werden. Außerdem soll durch systematische Variation der Länge der Carbosilan-Endgruppe deren Nanosegregation genauer untersucht und eindeutig nachgewiesen werden. Als zweites Strukturmotiv ist die Ausrichtung des mesogenen Kerns bei Organocarbotrisilanen ohne Chloratom zu variieren und die Folgen für die Phasensequenzen und das ‚de Vries‘-Verhalten zu untersuchen. Mit Hilfe dieses Systems und der analogen Organosiloxane soll auch der Mechanismus der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung geklärt werden. Dafür ist eine 2011 von Kumar *et al.* [48] und meiner Kollegin Dorothee Nonnenmacher [32] entwickelte Methode zur zweidimensionalen Röntgenmessung an smektischen *Monodomänen* zu verwenden und die Ergebnisse sind mit deren Daten zu

vergleichen. Schließlich soll anhand dieser Ergebnisse ein Modell der nanosegrierten smektischen Schichtstruktur erstellt werden.

- Die meisten Untersuchungen zum ‚de Vries‘-Verhalten werden aus praktischen Gründen an reinen achiralen Flüssigkristallen durchgeführt. Für mögliche technische Anwendungen werden aber Mischungen benötigt, da durch Mischen verschiedener Komponenten eine Kombination vorteilhafter Eigenschaften erreicht werden kann und sich mit Hilfe chiraler Dotierstoffe eine ferroelektrische SmC*-Phase induzieren lässt.

Im letzten Teil dieser Arbeit soll deshalb eine chirale Flüssigkristallmischung hergestellt werden, die Eigenschaften aufweist, wie sie für elektro-optische Anwendungen benötigt werden, insbesondere eine einheitliche und defektfreie Ausrichtung in SSFLC-Zellen und eine schnelle elektro-optische Schaltzeit. Zunächst ist ein geeigneter Dotierstoff für das verwendete System zu wählen und anschließend die Phasensequenz der eutektischen Mischung zu bestimmen. Danach soll das Verhalten der Schichtdicke und des Direktorneigungswinkels sowie die Ausrichtung der Phase in unterschiedlichen Flüssigkristallzellen und die Schaltzeit untersucht werden.

Kapitel 3

Experimentelle Techniken und Analysemethoden

3.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist die älteste Methode zur Untersuchung von Flüssigkristallen. Sie wurde schon im Jahr 1889 von Otto Lehmann zur ersten Untersuchung einer flüssigkristallinen Phase verwendet [1] und ist immer noch eine Standardmethode zur Charakterisierung. Mit ihrer Hilfe lassen sich sowohl die einzelnen Phasen identifizieren als auch die jeweiligen Phasenumwandlungstemperaturen bestimmen. Dabei wird die optische Doppelbrechung der Flüssigkristalle ausgenutzt.

In Abbildung 3.1 ist das für diese Arbeit verwendete Leica DMLP-Mikroskop mit einem Instec TS62 Heiztisch zu sehen. Das von der Halogenlampe emittierte weiße Licht wird vom Polarisator linear polarisiert und trifft, vom Kondensator fokussiert, senkrecht auf die auf einem drehbaren Heiztisch liegende Probe. Das von der Probe transmittierte Licht gelangt dann durch das Objektiv und den zweiten Polarisator (Analysator) und kann schließlich durch die Okulare beobachtet werden. Da der Analysator normalerweise um 90° gegen den Polarisator verdreht ist („gekreuzte Polarisatoren“), lässt er bei optisch isotropen Proben kein Licht durch. Allerdings führt eine optisch *anisotrope* Probe aufgrund des richtungsabhängigen Brechungsindizes zu elliptisch polarisiertem Licht und in diesem Fall kann ein Teil des Lichts den Analysator passieren.

Flüssigkristalline Phasen sind solche anisotropen Proben und können dementsprechend im Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Dabei treten in Abhängigkeit der

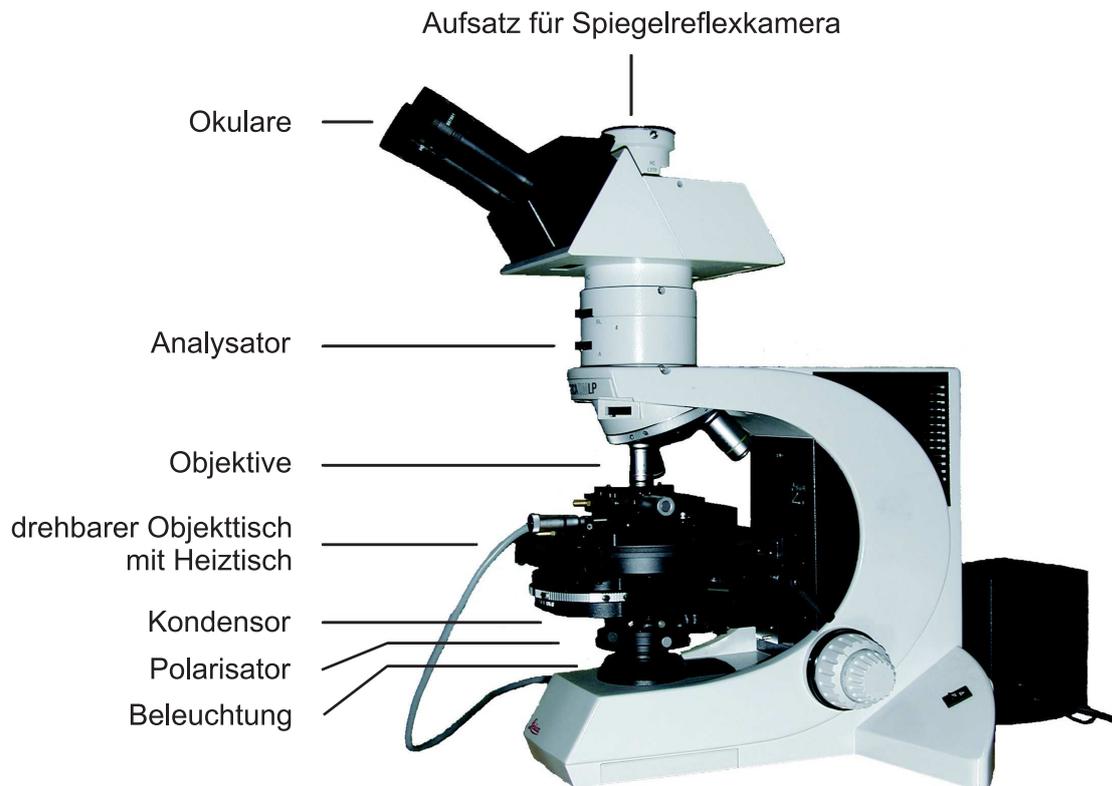


Abbildung 3.1: Aufbau des Leica DMLP-Mikroskops mit einem Instec TS62 Heiztisch. Nach [60].

Ausrichtung der lokalen optischen Achse charakteristische Muster, die sogenannten Texturen, auf. Diese Texturen, deren Aussehen von den optischen und elastischen Eigenschaften der Phase, den Randbedingungen des Substrats und von charakteristischen Defekten hervorgerufen wird, eignen sich zur Identifizierung der verschiedenen Mesophasen. Beispiele hierzu lassen sich z. B. in [61,62] finden.

Zur Untersuchung wurden die Substanzen auf einer Kofler-Heizbank (Typ WME, Wagner & Munz) auf einen Glasobjektträger aufgeschmolzen und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Die charakteristischen Texturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop im Aufheizen und Abkühlen beobachtet und mit einer Spiegelreflexkamera (Nikon D40) fotografiert.

3.2 Registrierende Differentialkalorimetrie (DSC)

Neben der Polarisationsmikroskopie ist die registrierende Differentialkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC, auch Wärmeflusskalorimetrie genannt) die zweite Standardmethode zur Charakterisierung der Phasensequenzen von Flüssigkristallen. Die Messungen in Kapitel 5 wurden von Martin Kaller und Markus Mansueto aus dem Arbeitskreis um Sabine Laschat (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) mit dem Kalorimeter DSC822e (Mettler Toledo) mit Heiz- und Kühlraten von 5 K min^{-1} durchgeführt, wohingegen Gabriele Bräuning (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) für die Messungen in Kapitel 7 das Kalorimeter DSC 8000 (PerkinElmer) und Heiz- und Kühlraten von 10 K min^{-1} verwendete. Die beiden Geräte benutzen unterschiedliche Messprinzipien. In beiden Fällen wurden ca. 2 mg der zu untersuchenden Substanz in einen Aluminiumtiegel eingewogen und durch Pressen mit einem Aluminiumdeckel dicht verschlossen. Als Referenz wurde jeweils ein leerer Aluminiumtiegel bekannten Gewichts verwendet.

Im Falle des PerkinElmer-Kalorimeters werden die beiden Tiegel in *getrennte* Öfen mit jeweils eigenem Temperaturfühler gegeben. Probe und Referenz werden mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Sobald es zu Temperaturdifferenzen aufgrund einer Phasenumwandlung kommt, werden diese durch Veränderung der Heizleistung ausgeglichen. Dieser Unterschied in der *Heizleistung* wird zeitabhängig aufgezeichnet und entspricht direkt dem Wärmestrom zwischen Gerät und Probe. Da eine konstante Heizrate verwendet wird, kann schließlich der Wärmestrom gegen die Temperatur aufgetragen werden.

Das Kalorimeter von Mettler Toledo besitzt hingegen nur *einen* Ofen. Probe und Referenz werden darin mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Mit getrennten Temperaturfühlern wird die *Temperaturdifferenz* zwischen beiden Tiegeln zeitabhängig gemessen. Nach Kalibration mit einer Vergleichssubstanz kann aus der gemessenen Temperaturdifferenz der Wärmestrom abgeschätzt werden und man erhält schließlich ebenfalls ein Thermogramm, bei dem der Wärmestrom gegen die Temperatur aufgetragen wird.

Für einen endothermen Phasenübergang, wie z. B. das Schmelzen eines Kristalls, wird Energie benötigt. Dabei wird beim zweiten Messprinzip für die Probe eine niedrigere Temperatur als für die Referenz gemessen, wohingegen beim Verfahren mit zwei getrennten Öfen die Heizleistung im Ofen mit der zu untersuchenden Substanz erhöht werden muss, um die Temperaturdifferenz zur Referenz auszugleichen. Für exotherme Prozesse, wie z. B. die Kristallisation, gilt entsprechend das Gegenteil.

Prinzipiell sollte auch eine Unterscheidung der thermodynamischen Ordnung des Phasenübergangs möglich sein. Übergänge erster Ordnung (inklusive Vorumwandlungseffekte) zeichnen sich durch ein großes, scharfes Signal bei der Umwandlung aus, wohingegen bei Übergängen zweiter Ordnung nur eine kleine Stufe aufgrund der Änderung der Wärmekapazität zu sehen sein sollte. Dies ist auch der Grund, warum es in der Praxis oftmals schwierig ist, die Übergangstemperatur einer Umwandlung zweiter Ordnung mit DSC-Messungen zu bestimmen. Zur quantitativen Auswertung der Thermogramme werden die einzelnen Signale integriert. Der Beginn eines Signals (engl.: *onset*) entspricht der Umwandlungstemperatur und aus der Fläche des Signals kann die Umwandlungsenthalpie bestimmt werden. Weitere Informationen können z. B. in [63] gefunden werden.

3.3 Elektro-optische Messungen

Die Voraussetzung für die Durchführung von elektro-optischen Messungen ist eine einheitliche Ausrichtung einer chiralen Flüssigkristallphase aus parallel zum Substrat (planar) orientierten Molekülen. Die in dieser Arbeit untersuchten achiralen Substanzen wurden deshalb mit einem chiralen Dotierstoff gemischt, um eine chirale SmC*-Phase zu erhalten. Die planare Ausrichtung der Phase wurde durch Verwendung von SSFLC-Zellen (siehe Abschnitt 1.2) erreicht.

In Abbildung 3.2 ist schematisch der Aufbau einer solchen Zelle gezeigt. Sie besteht aus zwei planparallelen Glasplatten, welche durch Abstandhalter (engl.: *Spacer*) einen genau definierten Abstand aufweisen. Auf beide Glasplatten sind Elektrodenflächen aus transparentem, mit Indium dotierten Zinnoxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO), aufgebracht. Aufgrund ihrer geometrischen Form überlappen die beiden Elektrodenflächen auf einer exakt definierten quadratischen Fläche („aktive Elektrodenfläche“). Zur Ausrichtung der Flüssigkristallphase sind die Glasplatten mit Nylon 6,6 beschichtet. Diese Beschichtung ist gerieben, damit die Moleküle in der smektischen Phase parallel zur Glasoberfläche und somit senkrecht zum angelegten elektrischen Feld orientiert sind (*bookshelf*-Anordnung). Für eine Messung muss nun die ganze untersuchte Fläche eine einheitliche Ausrichtung der smektischen Schichten aufweisen.

In dieser Arbeit wurden vorwiegend kommerziell erworbene SSFLC-Flüssigkristallzellen (AWAT PPW) mit einer einseitig geriebenen Ausrichtungsschicht und einer aktiven

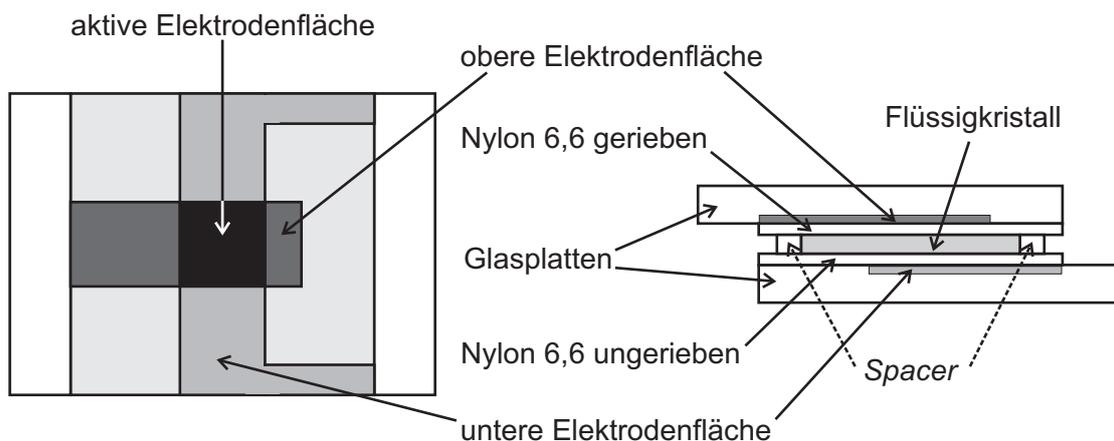


Abbildung 3.2: Links Aufsicht und rechts Seitenansicht eines schematischen Aufbaus einer Flüssigkristallzelle. Der Flüssigkristall befindet sich zwischen den beiden Glasplatten, welche mit *Spacern* getrennt sind. Diese sind so mit einer ITO-Elektrode beschichtet, dass sie auf einer exakt definierten quadratischen Fläche überlappen. Die Glasoberflächen sind mit einer Nylon-Ausrichtungsschicht beschichtet, welche im dargestellten Fall nur einseitig gerieben ist.

Elektrodenfläche von 25 mm^2 verwendet. Die in Kapitel 5 benutzten Zellen wiesen eine Dicke von $1.6 \text{ }\mu\text{m}$ auf, während die in den Kapiteln 6 und 7 verwendeten $1.7 \text{ }\mu\text{m}$ dick waren. In Kapitel 7 wurden zusätzlich noch von Ute Dawin an der Chalmers University of Technology (Göteborg, Schweden) hergestellte $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Flüssigkristallzellen mit einer aktiven Elektrodenfläche von 16 mm^2 benutzt. Diese zeichnen sich durch eine auf beiden Oberflächen antiparallel geriebene Orientierungsschicht aus. Zum Befüllen wurde auf den Rand der Zelle ca. 0.5 mg Probensubstanz aufgeschmolzen, welche dann durch die Kapillarkräfte in die Zelle hinein floss. Die Kontaktierung erfolgte durch Aufbringen einer dünnen Schicht metallischen Indiums, auf welche anschließend Kupferdraht gelötet wurde.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch die beiden ferroelektrischen Schaltzustände eines Flüssigkristalls in einer SSFLC-Zelle mit Blick auf die Elektrodenfläche. Die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s richtet sich stets in Richtung des angelegten elektrischen Feldes \mathbf{E} aus. Abhängig von der untersuchten Substanz können zwei Fälle auftreten, da nach Gleichung 1.3 gilt:

$$\mathbf{P}_s = P_0 [\mathbf{k} \times \mathbf{n}] . \quad (3.1)$$

\mathbf{P}_s , die Schichtnormale \mathbf{k} und der Direktor \mathbf{n} bilden entweder ein rechtshändiges System, was definitionsgemäß einem *positiven* Vorzeichen von P_0 entspricht (Abbildung 3.3a) oder ein linkshändiges System mit *negativer* P_0 (Abbildung 3.3b).

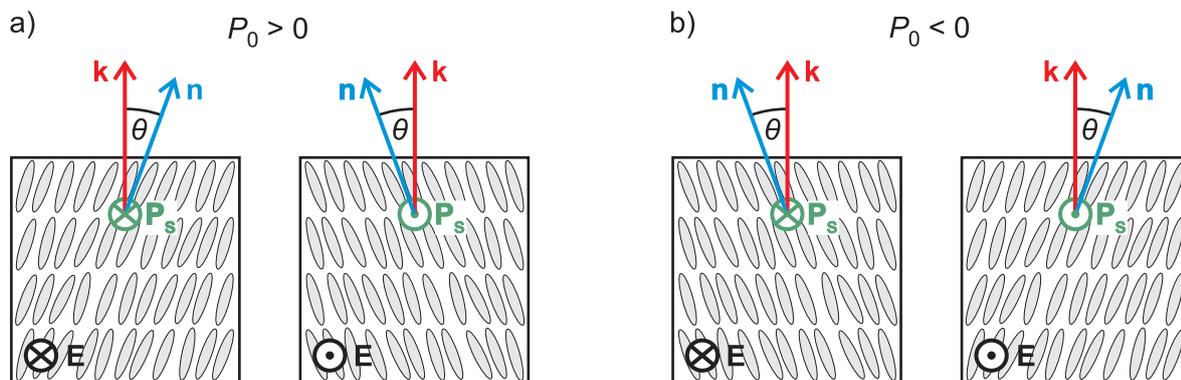


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des ferroelektrischen Schaltens einer SmC^* -Phase in einer SSFLC-Zelle mit Blick auf die Elektrodenoberfläche. Die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s richtet sich stets in Richtung des senkrecht zur Elektrodenfläche angelegten elektrischen Feldes \mathbf{E} aus: a) Ist die Spontanpolarisation positiv (für $P_0 > 0$), so bilden die Schichtnormale \mathbf{k} , der Direktor \mathbf{n} und die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s ein rechtshändiges System. b) Im Fall einer negativen Polarisation bilden \mathbf{k} , \mathbf{n} und \mathbf{P}_s dementsprechend ein linkshändiges System. Nach [6].

3.3.1 Polarisations-optische Messung des Direktorneigungswinkels

Die einfachste Möglichkeit zur Messung des optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} ist die Verwendung des menschlichen Auges als ‚Detektor‘. Ziel ist die Bestimmung der Richtung der Polarisierbarkeitshauptachse, der sogenannten optischen Achse. Dazu wird die smektische Flüssigkristallphase aus planar orientierten Molekülen in einer Flüssigkristallzelle unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. In der SmC-Phase ist für gewöhnlich eine Domänenstruktur mit den zwei in Abbildung 3.3 gezeigten möglichen Neigungsrichtungen des Direktors sichtbar. Zunächst wird der Objektstisch mit der Zelle so gedreht, dass eine der beiden Domänenarten dunkel erscheint. Dies ist genau dann der Fall, wenn die optische Achse entweder parallel oder senkrecht zum elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichts steht. Dann wird der Polarisationszustand des Lichts nicht durch die Probe beeinflusst und das unverändert linear polarisierte Licht wird vom Analysator absorbiert. Nun wird der Objektstisch so lange in die andere Richtung gedreht, bis diesmal die *andere* Domänenart dunkel erscheint. Die Differenz der beiden Winkelstellungen des Objektstisches geteilt durch zwei ergibt dann für diese Temperatur den optischen Direktorneigungswinkel. Mit dieser Methode wurden die Neigungswinkel in Kapitel 6 bestimmt.

Falls die untersuchte Substanz eine chirale SmC*-Phase aufweist, kann diese Messung auch mit einem angelegten elektrischen Feld durchgeführt werden. In diesem Fall wird eine Gleichspannung angelegt und der Objektstisch mit der Zelle bis zu einer Dunkelstellung gedreht. Danach wird eine Gleichspannung mit umgekehrtem Vorzeichen angelegt, woraufhin die Moleküle in den anderen Schaltzustand übergehen. Nun wird bis zum Erreichen der Dunkelstellung in die andere Richtung gedreht und wieder die Differenz der Winkelstellungen des Objektstisches halbiert.

Die Messung mit Feld ist einfacher durchzuführen, da dann die Domänen größer sind bzw. nur eine Helligkeitsstufe auftritt. Allerdings beeinflusst der elektrokline Effekt (siehe Abschnitt 1.2) vor allem in der Nähe des SmA*-SmC*-Phasenübergangs die Werte von θ_{opt} . Diese Methode wurde zur Messung der Neigungswinkel in Kapitel 7 verwendet. Für beide Methoden wurde ein Leica DMLP-Mikroskop mit einem Instec TS62 Heiztisch benutzt.

3.3.2 Automatisierte elektro-optische Messung des Direktorneigungswinkels

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methoden zur Bestimmung des optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} sind weder sehr genau, noch lässt sich in kurzer Zeit eine gute Temperaturauflösung erreichen. Darum bietet es sich an, falls eine chirale SmC*-Phase vorhanden ist, eine automatische elektro-optische Messung durchzuführen. Dazu wird ein von Etxebarria *et al.* [64] entwickeltes und von Langhoff *et al.* [65] modifiziertes Messverfahren verwendet.

Die zu untersuchende Substanz wird in einer Flüssigkristallzelle mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt. Nachdem das Licht die Probe und einen mit konstanter Kreisfrequenz ω rotierenden Analysator durchstrahlt hat, wird die Intensität mit einer Photodiode als Funktion der Zeit t und damit als Funktion der Winkelposition ωt des Analysators gemessen. Eine optisch isotrope Probe hat keinen Einfluss auf das Licht und dementsprechend bleibt die gemessene Intensität $I(t)$ unabhängig von der Analysatorstellung. Dagegen führt eine optisch anisotrope Probe wie ein Flüssigkristall zu elliptisch polarisiertem Licht. In diesem Fall wird durch die zeitabhängige Änderung der Durchlassrichtung des rotierenden Analysators eine sinusoidale Kurve für $I(t)$ erhalten. Nun wird der Flüssigkristall mit einer bipolaren Rechteckspannung (Abbildung 3.4a) zwischen den beiden ferroelektrischen Schaltzuständen $+\theta$ und $-\theta$ geschaltet. Dabei gilt für die beiden Schaltzustände folgende Beziehung:

$$I(t) \propto [1 - \sin(2(\omega t + \theta))] \sin \delta . \quad (3.2)$$

Bei δ handelt es sich um die Phasendifferenz zwischen dem außerordentlichen und dem ordentlichen Strahl, die von der Wellenlänge des Lichts λ , von der Doppelbrechung des Flüssigkristalls Δn und von der Zelldicke Δx abhängt:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \Delta x . \quad (3.3)$$

Δn und Δx beeinflussen also die Elliptizität des Lichts nach dem Durchstrahlen der Probe. Damit besteht die erhaltene Kurve in Abbildung 3.4b aus *zwei* überlagerten sinusoidalen Kurven, eine pro Schaltzustand. Die Auswertung erfolgt mit einer Software, welche nur die Messwerte, die eindeutig einer der beiden Kurve zuzuordnen sind, berücksichtigt und durch zwei sinusoidale Kurven annähert. Die Phasenverschiebung der in Abbildung 3.4c gezeigten resultierenden Kurven entspricht dann genau $2\theta_{\text{opt}}$.

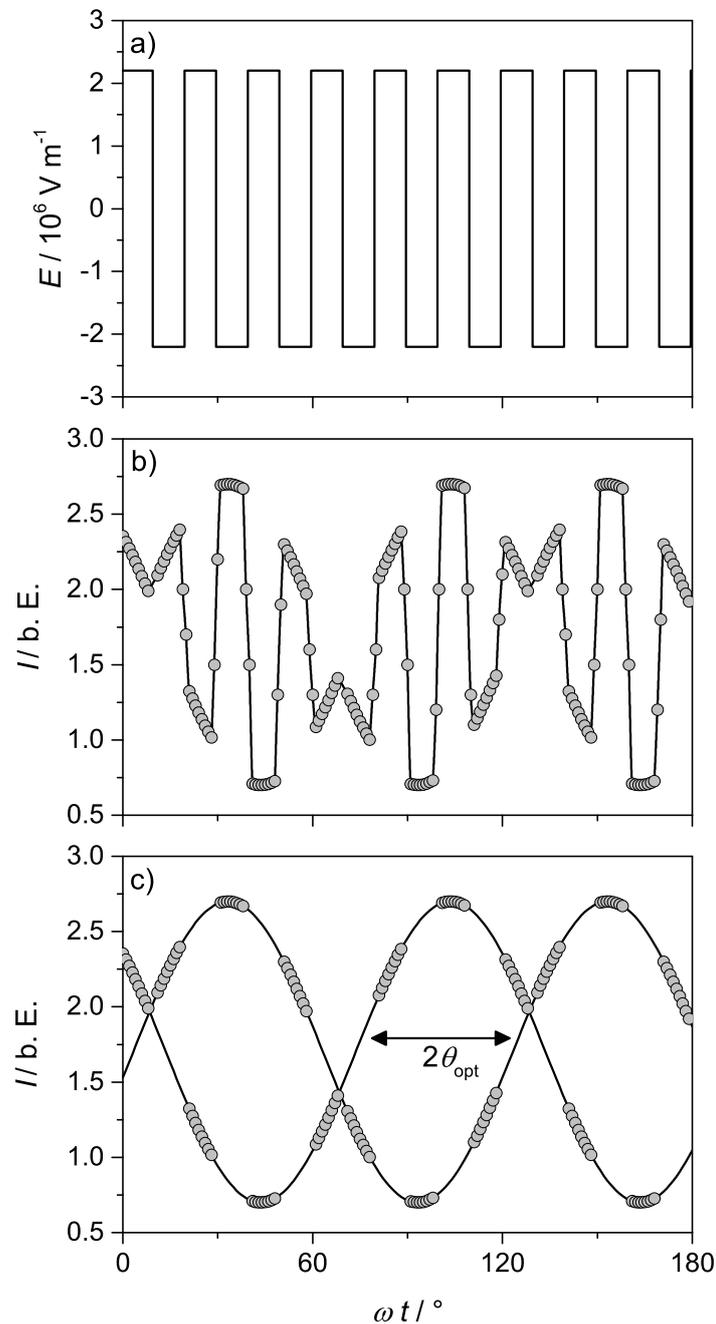


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der automatisierten elektro-optischen Messung des Direktorneigungswinkels in der SmC*-Phase: In a) ist das an die Probe angelegte elektrische Rechteckfeld und in b) das gemessene Signal der Photodiode in Abhängigkeit der Orientierung des rotierenden Analysators ωt zu sehen. c) Dieses Signal wird entsprechend der Richtung des Rechteckfeldes in zwei sinusoidale Kurven zerlegt, aus deren Phasenverschiebung zueinander sich der Direktorneigungswinkel ergibt. Nach [25].

Der dafür verwendete Messaufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Das linear polarisierte Licht des Helium-Neon-Lasers (LHRP-0501, Laser 2000 GmbH, $\lambda = 633 \text{ nm}$) wird durch ein drehbares Glan-Thompson Prisma geleitet, um die Intensität des Lasers an die Photodiode anzupassen. Durch das folgende $\lambda/4$ -Plättchen wird zirkular-polarisiertes Licht erhalten, das nun auf die Probe trifft, welche sich in einem temperierbaren Messingblock befindet. Die Temperaturregelung erfolgt durch einen Thermostaten (Julabo FH-25HP), der über eine serielle Schnittstelle gesteuert wird. Dieser verfügt neben einem internen Temperatursensor auch noch über einen externen, welcher am Messingblock angebracht ist. Das Durchlicht der Probe wird durch den rotierenden Analysator geleitet, der aus einem zweiten Glan-Thompson Prisma besteht, welches durch einen Elektromotor (Owis HeDL-5540 A02) mit einer Frequenz von ca. 20 Hz angetrieben wird. Die Transmission wird mit einer Photodiode (Linus Photonics, Spindler&Hoyer) detektiert, die an ein Digitaloszilloskop (Tektronix TDS 460A) angeschlossen ist (Abbildung 3.5, Eingang 2). Zum ferroelektrischen Schalten der Probe wird eine bipolare Rechteckspannung durch einen Funktionsgenerator (Kontron Elektronik 8021) erzeugt und anschließend mit einem Spannungsverstärker (Krohn-Hite 700) um das zehnfache verstärkt. Die Schaltspannung mit einer Amplitude von 4 V bei einer Schaltfrequenz von 71 Hz^1 wird in einen zweiten Kanal (Abbildung 3.5, Eingang 1) des Oszilloskops geleitet. Die vom Oszilloskop digitalisierten Messwerte werden mit einer von Marko Grob programmierten Software in *LabView 8.2* ausgewertet [66].

3.3.3 Manuelle elektro-optische Messung des Direktorneigungswinkels

Die im vorigen Abschnitt beschriebene automatisierte Messmethode zeichnet sich zwar durch eine sehr hohe Temporauflösung auf, allerdings wird diese nur erreicht, wenn mit einer konstanten Rate abgekühlt wird. Um elektro-optische Messungen mit der Landau-Theorie präzise auswerten zu können, sollte aber bei jeweils definierter Temperatur in *einem* Messvorgang der Direktorneigungswinkel und die Polarisation bestimmt werden. Deshalb wurde für die Messung des Neigungswinkel in Kapitel 5 die hier beschriebene, von Bahr *et al.* entwickelte [68], manuelle Methode verwendet. Diese ist sehr genau und lässt sich einfach mit der Bestimmung der Polarisation verbinden.

¹Um Störungen durch das von der elektrischen Netzspannung herrührende Netzbrummen bei 50 Hz und 100 Hz zu vermeiden, wurde die Schaltfrequenz weit entfernt von diesen Frequenzen gewählt.

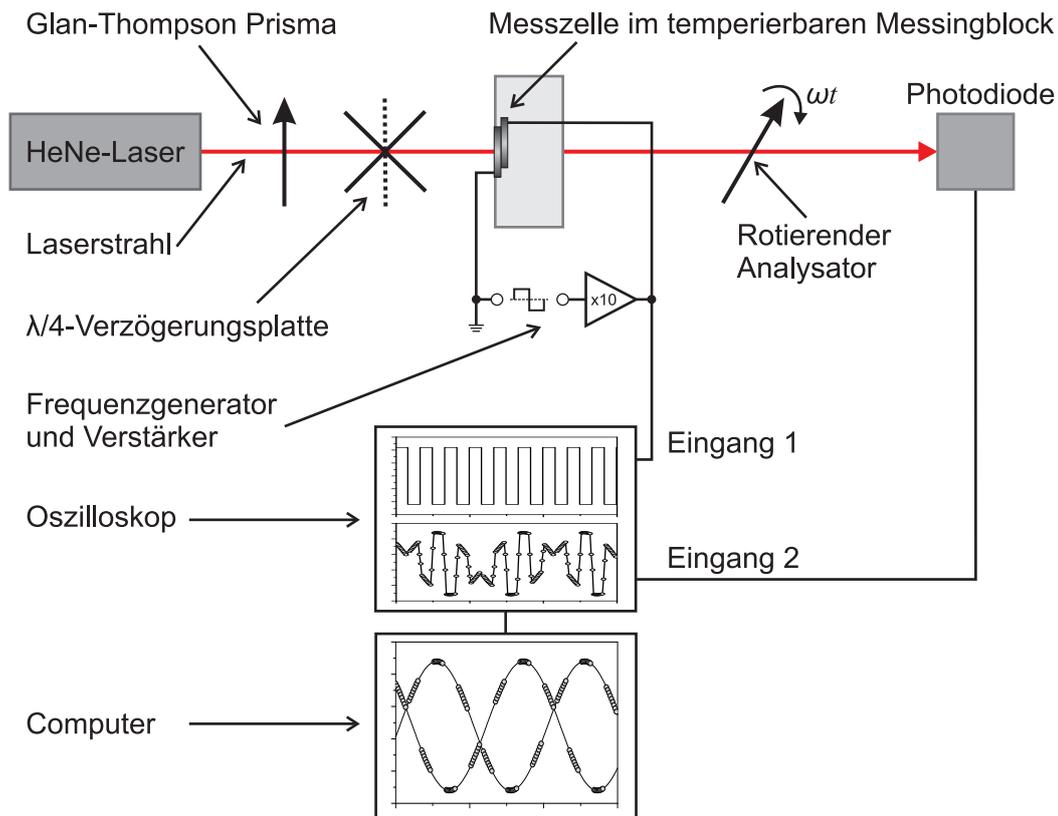


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der automatisierten elektro-optischen Messung des Direktor- neigungswinkels in Abhängigkeit der Temperatur. Erläuterung siehe Text. Nach [67].

Wie auch bei der automatischen Messmethode wird die flüssigkristalline Probe in der *bookshelf*-Anordnung in einer SSFLC-Zelle mit einer bipolaren Rechteckspannung geschaltet und die Transmission mit einer Photodiode gemessen. Allerdings wird nun nicht ein rotierender Analysator und eine Probe mit fixierter Ausrichtung benutzt, sondern die Probe wird im Strahlengang eines Polarisationsmikroskops relativ zum fest angeordneten Analysator manuell gedreht. Für jeden Drehwinkel ϕ der Probe wird die Transmission beider Schaltzustände gemessen. Daraus ergibt sich dann für jede Temperatur ein Diagramm mit zwei $\sin^2 2\phi$ -Kurven, die genau um den doppelten Direktor- neigungswinkel ($2\theta_{\text{opt}}$) gegeneinander verschoben sind (Abbildung 3.6).

Die Messung erfolgte an einem Leica DMLP-Mikroskop mit einem Instec TS62 Heiz- tisch. Zum ferroelektrischen Schalten der Probe wurde ein bipolares Rechteckfeld mit $E_0 = 6.1\text{--}11.5\text{ V}$ und einer Frequenz von 71 Hz mit einem Funktionsgenerator (TOE 7704, Toellner) und einem Verstärker (F10A, FLC Electronics) erzeugt. Bei jeder Temperatur wurde der Objektisch mit der Probe über einen Winkelbereich von 100° in 5° -Schritten gedreht. Die Transmission wurde jeweils von einer Photodiode (PIN 20, FLC Electronics AB) detektiert und an einem Oszilloskop (CS328A, Cleverscope) abgelesen. Beide

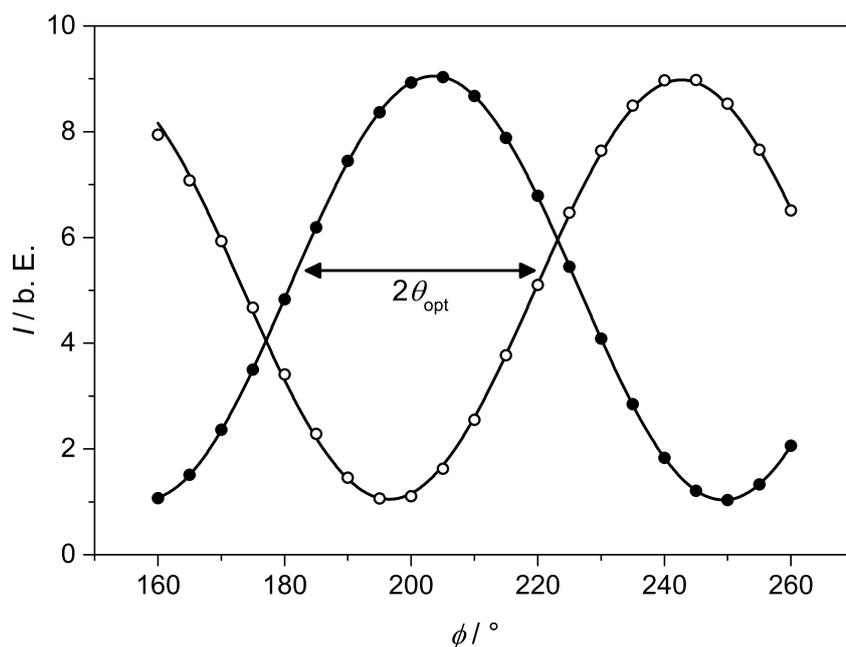


Abbildung 3.6: Auftragung der Intensität I der Transmission der beiden ferroelektrischen Schaltzustände in Abhängigkeit des Drehwinkels ϕ der Probe. Die Phasenverschiebung der zwei \sin^2 -Kurven entspricht dem doppelten Direktorneigungswinkel ($2\theta_{\text{opt}}$).

Kurven wurden mit der Software *Origin* (OriginLab) mit \sin^2 -Funktionen angenähert und aus deren Phasenverschiebung konnte schließlich der optische Direktorneigungswinkel θ_{opt} ermittelt werden.

3.3.4 Bestimmung der elektrischen Polarisation

Für die Auswertung mit Hilfe der Landau-Theorie in Kapitel 5 wurde die Gesamtpolarisation P benötigt, welche sich aus der spontanen elektrischen Polarisation P_s und der durch ein elektrisches Feld induzierten Polarisation δP zusammensetzt, und in Kapitel 7 wurde die Spontanpolarisation P_s bestimmt. Für die Messung beider Größen wurde eine Methode verwendet, die auf der Dreieckfeld-Methode von Miyasato *et al.* basiert [69].

Die Probe befindet sich in einer SSFLC-Zelle und wird mit einem Dreieckfeld der Amplitude E_0 geschaltet (Abbildung 3.7a). Der in Abbildung 3.7b gezeigte daraus resultierende Strom I_P durch die Zelle besteht aus drei Bestandteilen: einem Ohmschen Anteil aufgrund der Leitfähigkeit des Flüssigkristalls, einem kapazitiven Strom als Folge der dielektrischen Suszeptibilität der Probe und Anteilen aufgrund der wechselnden Richtung

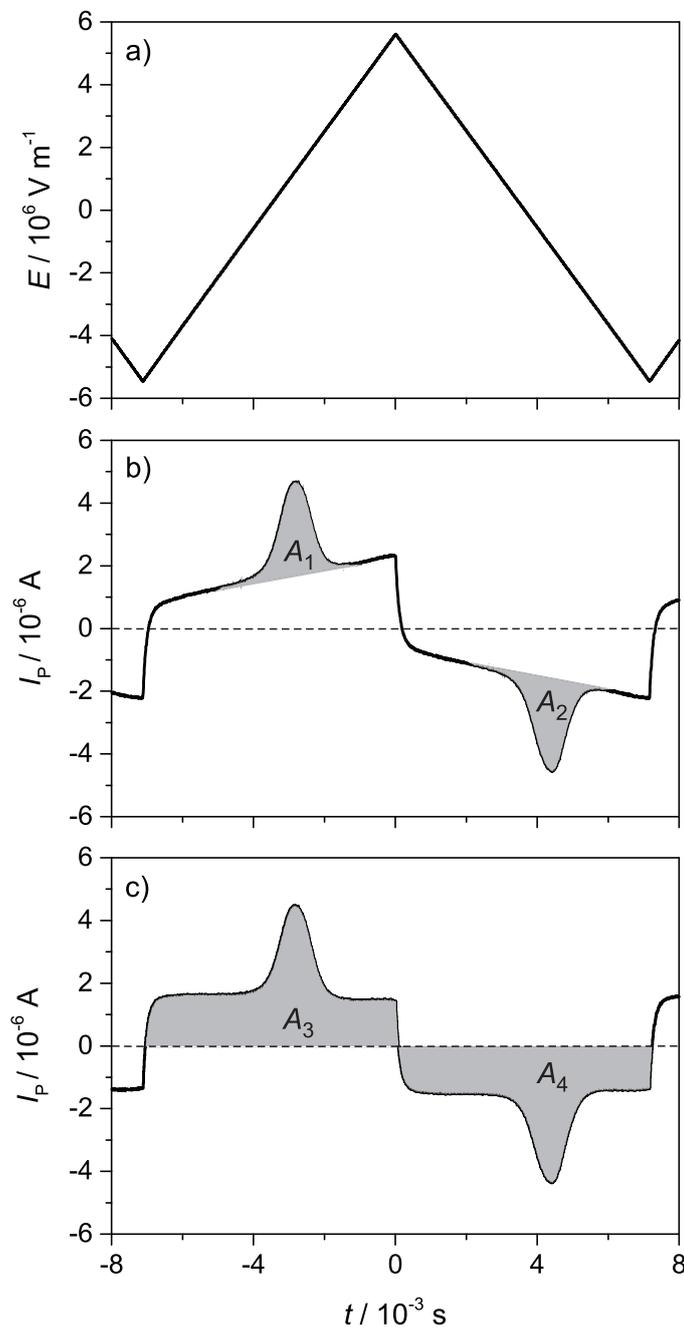


Abbildung 3.7: Bestimmung der Spontanpolarisation P_s und der Polarisation P aus dem Polarisationsumkehrstrom am Beispiel der von AZ Electronic Materials gekauften ferroelektrischen Flüssigkristallmischung **Felix M4851-050**: a) Dreiecksspannung zum ferroelektrischen Schalten der Probe. b) Gemessener Strom durch die Zelle I_p . Aus den grau markierten Flächen A_1 und A_2 kann mit Gleichung 3.4 P_s berechnet werden. c) Nach Abzug der Ohmschen Leitfähigkeit resultierende Stromantwort. Die Polarisation P wird mit Hilfe von Gleichung 3.5 aus den Flächen A_3 und A_4 bestimmt.

der ferroelektrischen und elektroklinen Polarisation. Die Spontanpolarisation kann nun sofort aus der Integration des Polarisationsumkehrstroms berechnet werden:

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{A_1 + A_2}{A_E} . \quad (3.4)$$

A_1 und A_2 sind die in Abbildung 3.7b markierten Flächen, deren Summe durch die aktive Elektrodenfläche A_E geteilt wird. Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist die Folge davon, dass über einen vollen Schaltvorgang von $+P_s$ bis $-P_s$ integriert wird ($A_{\text{ges}} = +P_s - (-P_s) = 2P_s$).

Für die Bestimmung der Gesamtpolarisation muss über eine halbe Periode des Dreieckfeldes von $-E_0$ bis $+E_0$ integriert werden. Die Integrationsgrenzen sollten dabei genau in der Mitte des kapazitiven ‚Sprungs‘ liegen. Da diese Mitte schwierig zu bestimmen ist, wird der Polarisationsumkehrstrom zunächst um den Ohmschen Beitrag korrigiert [70]. Das daraus resultierende Signal ist in Abbildung 3.7c zu sehen. Daraus kann analog zu Gleichung 3.4 mit den aus der Integration erhaltenen Flächen A_3 und A_4 die Gesamtpolarisation berechnet werden:

$$P = \frac{1}{2} \frac{A_3 + A_4}{A_E} . \quad (3.5)$$

Dabei ist es ausreichend, wenn der Ohmsche Beitrag soweit abgezogen wird, dass der kapazitive ‚Sprung‘ die Linie $I_P = 0$ schneidet, da wieder von $+P_s$ bis $-P_s$ integriert wird.

Die Temperierung erfolgte mit einem Instec TS62 Heiztisch. Das bipolare Dreieckfeld mit den Feldstärken $E_0 = 6.1\text{--}11.5$ V und der Frequenz von 71 Hz wurde mit einem Funktionsgenerator (TOE 7704, Toellner) und einem Verstärker (F10A, FLC Electronics) erzeugt. Der Polarisationsumkehrstrom I_P wurde durch den Spannungsabfall an einem Messwiderstand (100 k Ω) von einem Oszilloskop (CS328A, Cleverscope) gemessen. Die Korrektur des Ohmschen Beitrags erfolgte durch Subtrahieren eines passenden Anteils des Erregersignals in der Software *Cleverscope*. Die jeweilige Integration wurde anschließend mit der Software *Origin* (OriginLab) durchgeführt.

3.3.5 Messung der ferroelektrischen Schaltzeit

Zur Messung der ferroelektrischen Schaltzeit τ_{10-90} (hell/dunkel) wird eine flüssigkristalline Probe in der *bookshelf*-Anordnung in einer SSFLC-Zelle benötigt. Diese wird im Polarisationsmikroskop so weit gedreht, bis der Dunkelzustand erreicht ist. Danach wird sie mit einer bipolaren Rechteckspannung geschaltet und die Transmission mit einer Photodiode gemessen. Die daraus resultierenden Signale sind in Abbildung 3.8 zu sehen.

Schließlich wird bestimmt, wie lange es dauert, bis die gemessene Spannung von 10 % auf 90 % des Maximalwertes zugenommen hat (engl.: *rise time*). Diese Schaltzeit τ_{10-90} hängt von der (temperaturabhängigen) Rotationsviskosität η , der Spontanpolarisation und dem Betrag des angelegten elektrischen Feldes E ab [54]:

$$\tau_{10-90} = \frac{\eta}{P_s E} . \quad (3.6)$$

Zur Messung wurde ein Leica DMLP-Mikroskop mit einem Instec TS62 Heitzisch verwendet. Das bipolare Rechteckfeld mit der Feldstärke $E_0 = 10 \text{ V}$ und der Frequenz von 71 Hz wurde mit einem Funktionsgenerator (TOE 7704, Toellner) und einem Verstärker (F10A, FLC Electronics) erzeugt. Die Transmission wurde von einer Photodiode (PIN 20, FLC Electronics AB) detektiert. Die Software *Cleverscope* des daran angeschlossenen Oszilloskops (CS328A, Cleverscope) berechnete automatisch die Schaltzeit.

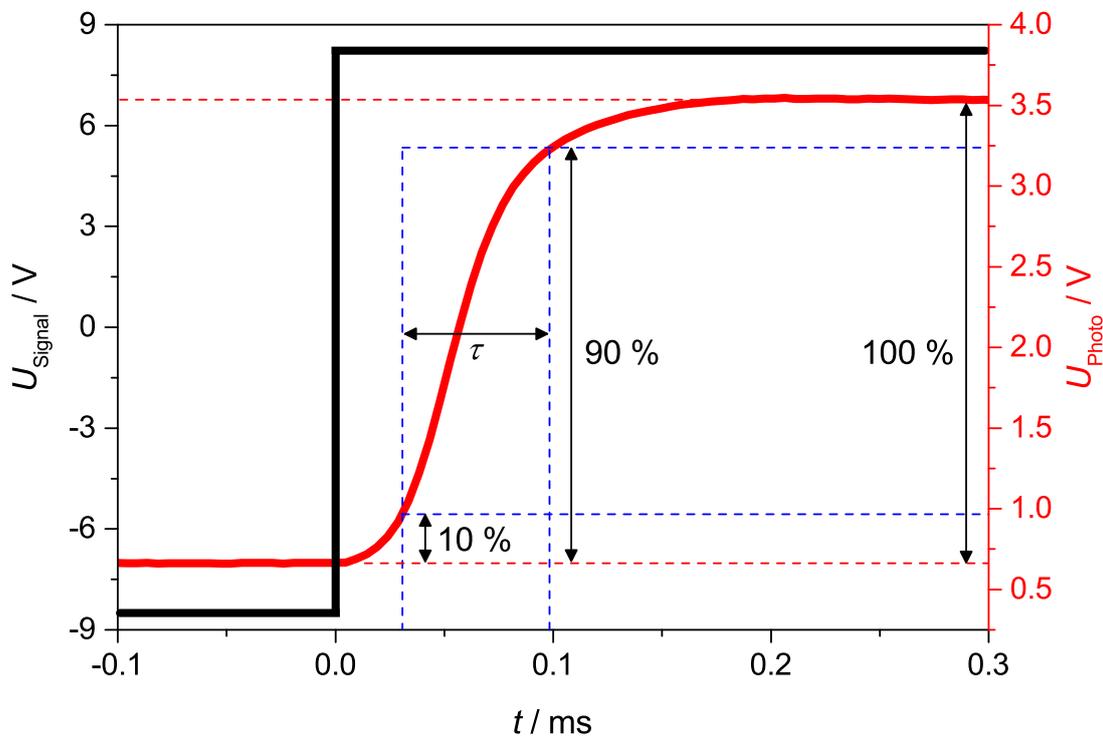


Abbildung 3.8: Bestimmung der ferroelektrischen Schaltzeit am Beispiel der von AZ Electronic Materials gekauften ferroelektrischen Flüssigkristallmischung **Felix M4851-050**. Die angelegte Spannung U_{Signal} und die gemessene Spannung der Photodiode U_{Photo} sind über die Zeit t aufgetragen. Die Zeit, die vergeht bis U_{Photo} von 10 % auf 90 % des Maximalwertes angestiegen ist, entspricht der ferroelektrischen Schaltzeit τ_{10-90} .

3.4 Röntgenstreuung

Die Röntgenstreuung (auch Röntgenbeugung genannt) ist eine zentrale Methode zur Aufklärung von Kristall- und Flüssigkristallstrukturen. Allgemein tritt Beugung auf, wenn die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung in der Größenordnung der ‚Gitterkonstanten‘ der Probe liegt. Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen mit $\lambda = 1\text{--}10\text{ nm}$ dem Abstand der Netzebenen im Kristallgitter entspricht, wirken diese wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Die an der Elektronenhülle der bestrahlten Atome gebeugten Wellen interferieren miteinander, sodass sich je nach Netzebenenabstand für die gebeugten Wellen unterschiedliche Gangunterschiede ergeben. Konstruktive Interferenz tritt nur für ganz bestimmte Beugungswinkel ϑ auf. Diese Winkel sind über die Bragg-Gleichung mit dem Netzebenenabstand d und der Beugungsordnung n verknüpft:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda . \quad (3.7)$$

Analog dazu wird Röntgenstrahlung auch an smektischen Schichten gebeugt [71]. In diesem Fall entspricht der Netzebenenabstand der smektischen Schichtdicke d .

Der prinzipielle Aufbau eines Röntgenexperiments ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Der monochromatische Röntgenstrahl mit der Intensität I_0 und dem Wellenvektor \mathbf{K}_0 wird an der Probe gestreut. Der Wellenvektor der gestreuten Strahlung \mathbf{K}_S schließt mit \mathbf{K}_0 den Winkel 2ϑ ein. Da es sich um elastische Streuung handelt, gilt:

$$|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_S| = \frac{2\pi}{\lambda} . \quad (3.8)$$

Die von der Beobachtungsrichtung abhängige Intensität der Streustrahlung $I(\mathbf{q})$ (bzw. $I(2\vartheta)$) wird von einem Detektor im Abstand D gemessen. Sie wird entweder in Abhängigkeit des Winkels 2ϑ oder des Streuvektors \mathbf{q} angegeben. \mathbf{q} ergibt sich dabei aus der Differenz der beiden Wellenvektoren:

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{K}_0 - \mathbf{K}_S| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta . \quad (3.9)$$

In der Praxis besteht eine große Herausforderung darin, den erzeugten Röntgenstrahl zu monochromatisieren und eine gute Kollimation, d. h. parallele Strahlen ohne störende Streustrahlung, zu gewährleisten.

Abhängig vom untersuchten Winkelbereich wird zwischen Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small angle X-ray scattering*, SAXS) und Röntgenweitwinkelstreuung (engl.:

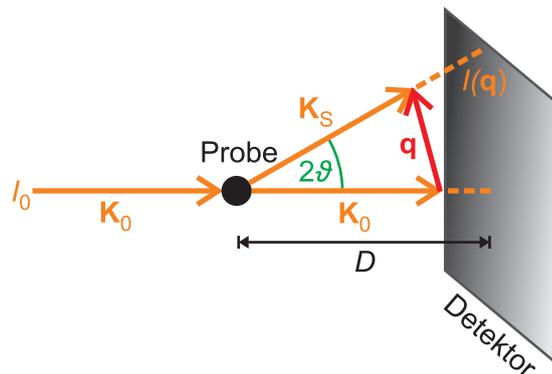


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines Röntgenexperiments (siehe z. B. [72]). Der Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor K_0 und der Intensität I_0 wird an der Probe unter dem Streuwinkel 2ϑ elastisch gestreut. Der Streuvektor q entspricht der Differenz der beiden Wellenvektoren K_0 und K_S . Die mit einem Detektor im Abstand D gemessene Intensität des gestreuten Strahls $I(q)$ hängt von der Beobachtungsrichtung ab.

wide angle X-ray scattering, WAXS) unterschieden. Bei Beugungswinkeln von $\vartheta < 4.5^\circ$ spricht man vom Kleinwinkelbereich. Dies ist für die Untersuchung der üblichen smek-tischen Schichtdicken zwischen 20 \AA und 50 \AA ausreichend. Bei Winkeln $\vartheta > 4.5^\circ$ ist vom Weitwinkelbereich die Rede.

3.4.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die meisten Röntgenkleinwinkelmessungen (mit Ausnahme der Synchrotron-Röntgen-untersuchungen) wurden mit einem SAXSess-System von Anton Paar [73] durchgeführt. Dessen schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Als Strahlenquelle wird eine Röntgenröhre mit Kupfer-Anode verwendet, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 50 mA betrieben wird. Als Blende kann sowohl ein Punkt- als auch ein Schlitzfokus benutzt werden. Da hier der Detektor nur in einer Dimension genutzt wird, wird der breite Strahl des Schlitzfokus verwendet, der eine höhere Intensität aufweist und deshalb sehr kurze Messzeiten ermöglicht.

Das Kollimationssystem besteht aus einem Göbel-Spiegel und einem Kollimationsblock. Beim Göbel-Spiegel handelt es sich um einen parabolisch geformten Spiegel aus mehreren Doppelschichten zweier Materialien mit stark unterschiedlicher Elektronendichten auf einem Silizium- oder Glassubstrat. Dieser fokussiert zum einen die nach der Blende divergierenden Röntgenstrahlen und zum anderen dient er der Monochromatisierung. Durch Anpassen des Winkels ϑ (Bragg-Winkel) zwischen dem von der Röntgenröhre kommenden Strahl und der Spiegelnormalen wird die gewünschte Wellenlänge

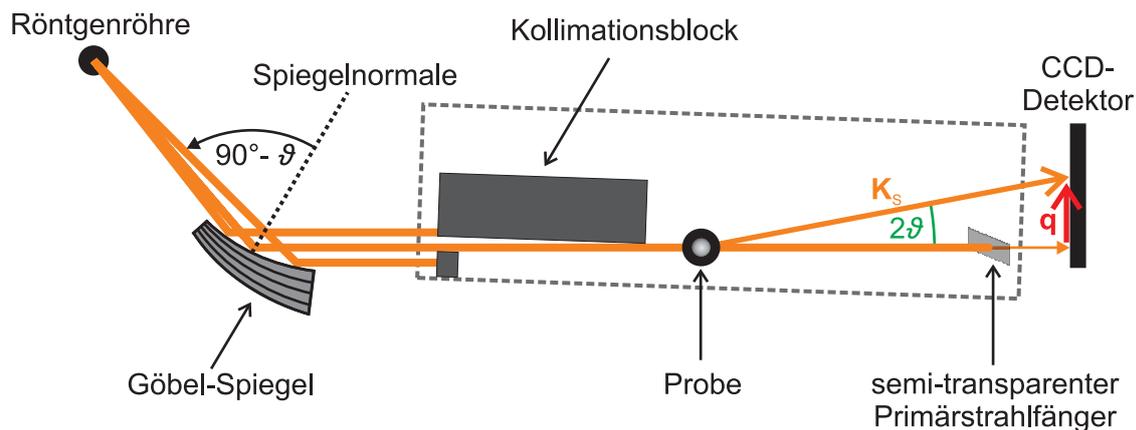


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau des SAXSess-Systems. Der Röntgenstrahl wird mittels eines Göbel-Spiegels monochromatisiert und fokussiert und mit Hilfe eines metallischen Kollimationsblocks wird die gewünschte Breite und Intensität eingestellt. Die Intensität des gestreuten Strahls K_s wird nur in Richtung des Streuvektors \mathbf{q} detektiert. Weitere Erläuterungen siehe Text. Nach [67,74].

(Cu- K_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) eingestellt. Als nächstes wird ein metallischer Kollimationsblock verwendet, um die Form des Strahls zu beeinflussen. Dieser besitzt an beiden Enden Schlitze mit polierten Oberflächen. Indem die Neigung dieses Blockes relativ zum Röntgenstrahl verändert wird, kann die (,vertikale') Dicke des Röntgenstrahls je nach gewünschter Auflösung angepasst werden. Außerdem kann mit zwei innen angebrachten Schlitzen auch die (,horizontale') Breite des Strahls eingestellt werden (2 cm).

Die Temperatur des Probenhalters wird von der Temperiereinheit TCS 120 gesteuert (Temperaturbereich -30°C bis 120°C). Der von der Probe ungebeugte Anteil des Röntgenstrahls wird von einem semi-transparenten Primärstrahlfänger teilweise abgefangen. Der abgeschwächte Primärstrahl ermöglicht dann die Bestimmung der Position des Nullwinkels. Die Streustrahlung wird mit einem CCD-Detektor (engl.: *charge-coupled device*, Princeton Instruments SCX-TE-4300K/2) erfasst. Dabei beträgt der Abstand zwischen Probe und Detektor ca. 30.9 cm. Um die störende Streuung an der Luft im Probenraum zu verhindern, wird dieser vor den Messungen evakuiert.

Die Proben wurden in Mark-Kapillaren (Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.7 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt und durch Abschmelzen luftdicht verschlossen. Die Messungen erfolgten meistens im Aufheizen und nur wenn extra angegeben im Abkühlen. Es wurde jeweils gewartet, bis die gewünschte Temperatur erreicht war und nach einer weiteren Wartezeit von 5 min wurde über 60 Einzelaufnahmen mit jeweils einer Belichtungszeit zwischen 1 s und 10 s gemittelt. Die Messungen wurden automatisiert von der Software *SAXSquant 3.5* (Anton Paar) durchgeführt und aufbereitet. Die Anpassung der Signale mit Lorentz-Funktionen erfolgte mit der Software *Origin* (OriginLab).

Die Messungen in Kapitel 5 wurden mit der literaturbekannten Substanz Cholesterylpalmitat [75] bei Raumtemperatur kalibriert. Für die anderen Messungen wurde mit Silberbehenat (das Silbersalz der Behensäure) [76] die gleiche Kalibriersubstanz wie beim *NanoStar*-System verwendet, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Ein solches Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 3.11 gezeigt.

Synchrotron-Röntgenstreuung

Die in Kapitel 5 diskutierten Synchrotron-Röntgenmessungen wurden von Yongqiang Shen aus der Arbeitsgruppe um Noel A. Clark (University of Colorado, Boulder, USA) an der National Synchrotron Light Source am Brookhaven National Laboratory (Upton, New York, USA) durchgeführt. Die Proben wurden in Mark-Kapillaren (Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.7 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt, durch Abschmelzen verschlossen und schließlich im Abkühlen gemessen. Der Vorteil einer Synchrotron-Strahlenquelle ist die Kombination aus sehr hoher Intensität und sehr guter intrinsischer Kollimation. Diese Methode ermöglicht deshalb Röntgenbeugungsexperimente mit sehr hoher Auflösung in q . Weitere Informationen zu dieser Methode bietet z. B. [77].

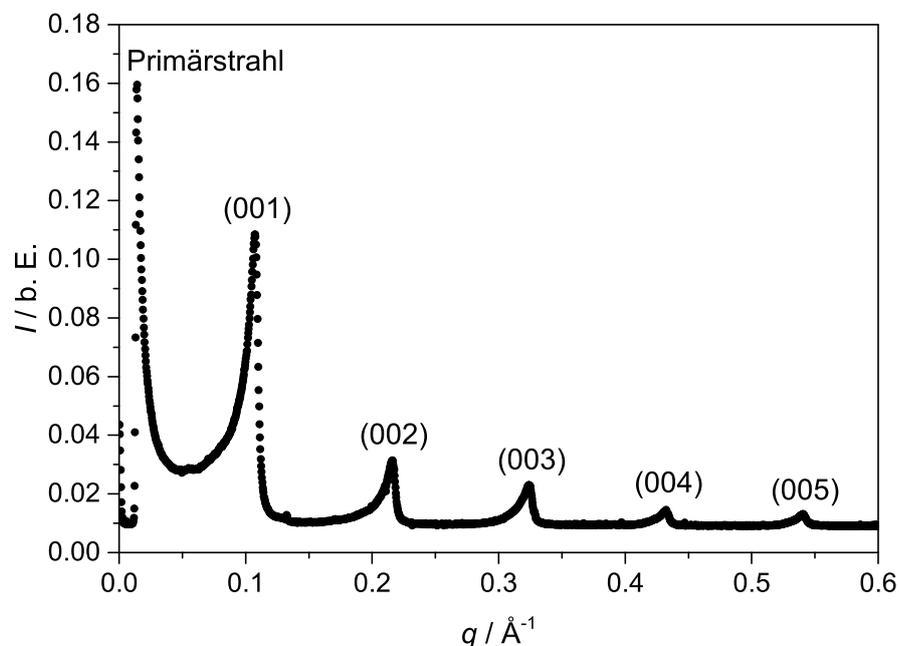


Abbildung 3.11: Röntgendiffraktogramm von Silberbehenat. Bei $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ist der abgeschwächte Primärstrahl und bei kleinen q -Werten die nicht abgefangene Flanke dieses Primärstrahls zu sehen. Zur Kalibration der q -Achse werden die Positionen der Reflexe mit jenen von Huang *et al.* [76] verglichen.

3.4.2 Röntgenweitwinkelstreuung

Für die Röntgenweitwinkelmessungen wurde ein *NanoStar*-System von Bruker AXS verwendet [78]. Im Gegensatz zu den Röntgenkleinwinkeluntersuchungen wurde hierbei ein zweidimensionaler Detektor benutzt. In Abbildung 3.12 ist der schematische Messaufbau gezeigt. Als Strahlenquelle dient ein Kristalloflex 770 Röntgengenerator mit einer Kupfer-Anode, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 35 mA betrieben wird.

Das Kollimationssystem besteht hier aus *zwei senkrecht zueinander* angeordneten Göbel-Spiegeln, da der divergente Röntgenstrahl nun in *zwei* Dimensionen parallelisiert werden muss. Wie schon beim *SAXSess*-System beschrieben (siehe Abschnitt 3.4.1), werden die Göbel-Spiegel auch als Monochromator eingesetzt. Schließlich wird die Form des Röntgenstrahls mit einer Lochblende auf einen Durchmesser von 100 μm festgelegt. Eine zweite Blende mit einem größeren Durchmesser von 300 μm hat die Aufgabe, die störende Kantenstreuung der kleineren Blende abzufangen.

Der Probenhalter ist selbst konstruiert [79] und wird über eine Temperatursteuerung (Eurotherm, integriert in eine Steuerungseinheit von mri, Physikalische Geräte GmbH, Temperaturbereich 10°C bis 300°C) temperiert. Er enthält zwei vertikal angeordnete Per-

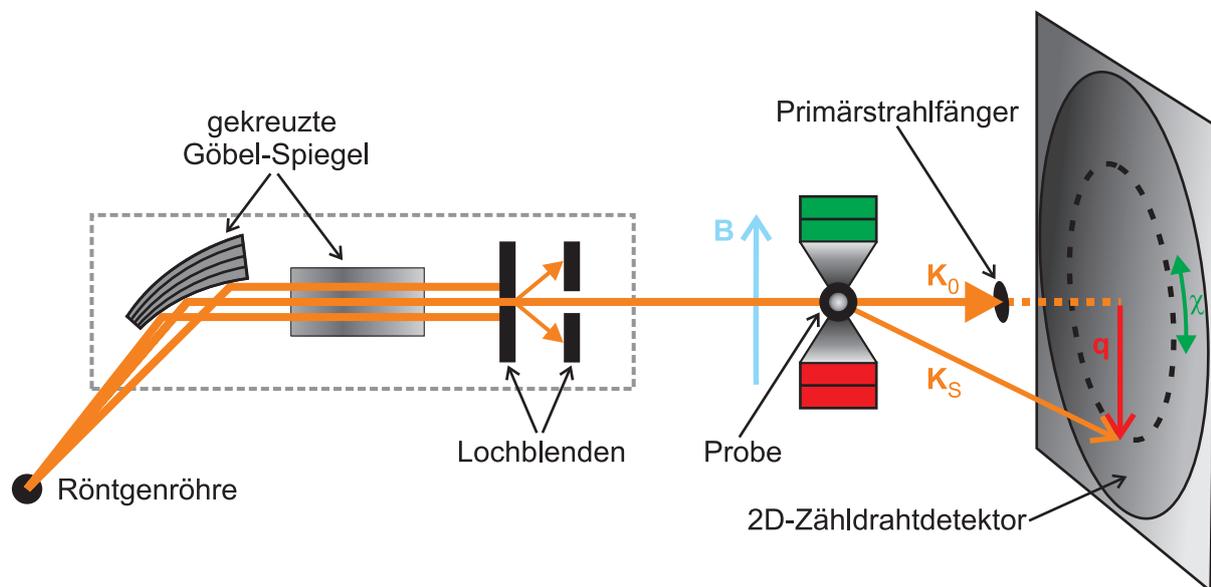


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau des *NanoStar*-Systems. Der divergente Röntgenstrahl wird durch die gekreuzten Göbel-Spiegel in zwei Dimensionen parallelisiert und durch die Lochblenden auf einen Durchmesser von 100 μm verkleinert, bevor er auf die Probe trifft. Diese befindet sich in einem senkrecht zum Röntgenstrahl angeordneten Magnetfeld B . Die Intensität des gestreuten Strahls K_S wird in Richtung des Streuvektors q und entlang χ detektiert. Nach [67,78].

manentmagnete, die mit ihrem Magnetfeld von ca. 1 T die flüssigkristalline Probe orientieren. Der ganze Probenhalter kann mit einem Motor in zwei Dimensionen bewegt werden. Der von der Probe ungebeugte Anteil des Röntgenstrahls wird von einem in zwei Dimensionen beweglichen Primärstrahlfänger abgefangen. Zur Detektion der Streustrahlung wird ein Hi Star Detektor, welcher auf einer Kreisfläche mit 11.5 cm Durchmesser eine Auflösung von 1024×1024 Pixel besitzt, verwendet. Der Probenraum wird vor den Messungen evakuiert, um störende Luftstreuung zu verhindern.

Der Probe-Detektor-Abstand kann beim *NanoStar*-System zwischen ca. 7 cm und 120 cm variiert werden, sodass sowohl Klein- als auch Weitwinkelmessungen möglich sind. Allerdings ist die benötigte Messzeit bei diesem System deutlich höher als beim *SAXSess*-System (u. a. weil es mit einem Punktfokus anstatt mit einem Schlitzfokus wie das *SAXSess*-System arbeitet). Deshalb wurden mit dem *NanoStar*-System in dieser Arbeit nur Messungen im Weitwinkelbereich durchgeführt. Dafür wurde ein Probe-Detektor-Abstand zwischen 9 cm und 12 cm gewählt. Der genaue Abstand wurde jeweils über eine Kalibrationsmessung mit Silberbehenat [76] bei Raumtemperatur ermittelt.

Die Proben wurden in Mark-Kapillaren (Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.3–1.0 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt und durch Abschmelzen luftdicht verschlossen. Da aus diesen Messungen der Orientierungsordnungsparameter bestimmt werden sollte (siehe Abschnitt 3.4.4), musste der untersuchte Teil der Probe eine *Monodomäne* einheitlicher Direktorneigungsrichtung (siehe Abschnitt 3.4.3) aufweisen. Deshalb wurde die Probe im Magnetfeld mit einer Kühlrate vom 0.1 K min^{-1} von der isotropen Phase in die SmA-Phase abgekühlt. Anschließend wurde schneller bis in die SmC-Phase abgekühlt und dort mit kurzen Testmessungen (60 s) bei verschiedenen x, y -Positionen der Probe nach einer solchen *Monodomäne* einer Neigungsrichtung gesucht. Falls eine solche entdeckt wurde, wurde im Aufheizen mit einer Messzeit von ca. 40 min gemessen. Nur im Falle einer schmalen SmC-Phase wurde aus der SmA-Phase im Abkühlen gemessen. Nach der Messung wurde mit der Software *SAXSoffline* (Bruker AXS) eine Korrektur für die fehlende Krümmung des Detektors vorgenommen (sog. *unwarpen*). Durch Integration mit diesem Programm konnten die Intensitätsprofile $I(\chi)$ und $I(2\theta)$ erhalten werden. Dabei wurde die Integrationsmethode *bin normalized* verwendet, bei welcher die Intensität auf die integrierte Fläche normiert wird, damit die Intensität bei verschiedenen Integrationsgrenzen vergleichbar ist. Die so erhaltenen Intensitätsprofile wurden mit der Software *Origin* (OriginLab) ausgewertet.

In Abbildung 3.13 wird schematisch das Zustandekommen eines orientierten 2D-Röntgenbeugungsbildes in der SmA-Phase veranschaulicht. Aufgrund der magnetischen

Anisotropie der Phase orientiert sich der Direktor \mathbf{n} und damit auch die Schichtnormale \mathbf{k} parallel zum Magnetfeld \mathbf{B} . Wird der Röntgenstrahl \mathbf{K}_0 an dieser Domäne gebeugt, so zeigen sich im Kleinwinkelbereich in axialer Richtung intensive, punktförmige Schichtreflexe aufgrund der langreichweitigen Positionsfernordnung der Moleküle. Aus den 2θ -Werten (bzw. q -Werten) dieser Reflexe lässt sich die smektische Schichtdicke d bestimmen. Die im Weitwinkelbereich in äquatorialer Position sichtbare diffuse winkelabhängige Streuung resultiert aus den lateralen Abständen der Mesogene innerhalb der fluiden smektischen Schichten. Eine Integration entlang χ in diesem Bereich liefert demnach Informationen über die Orientierungsordnung.

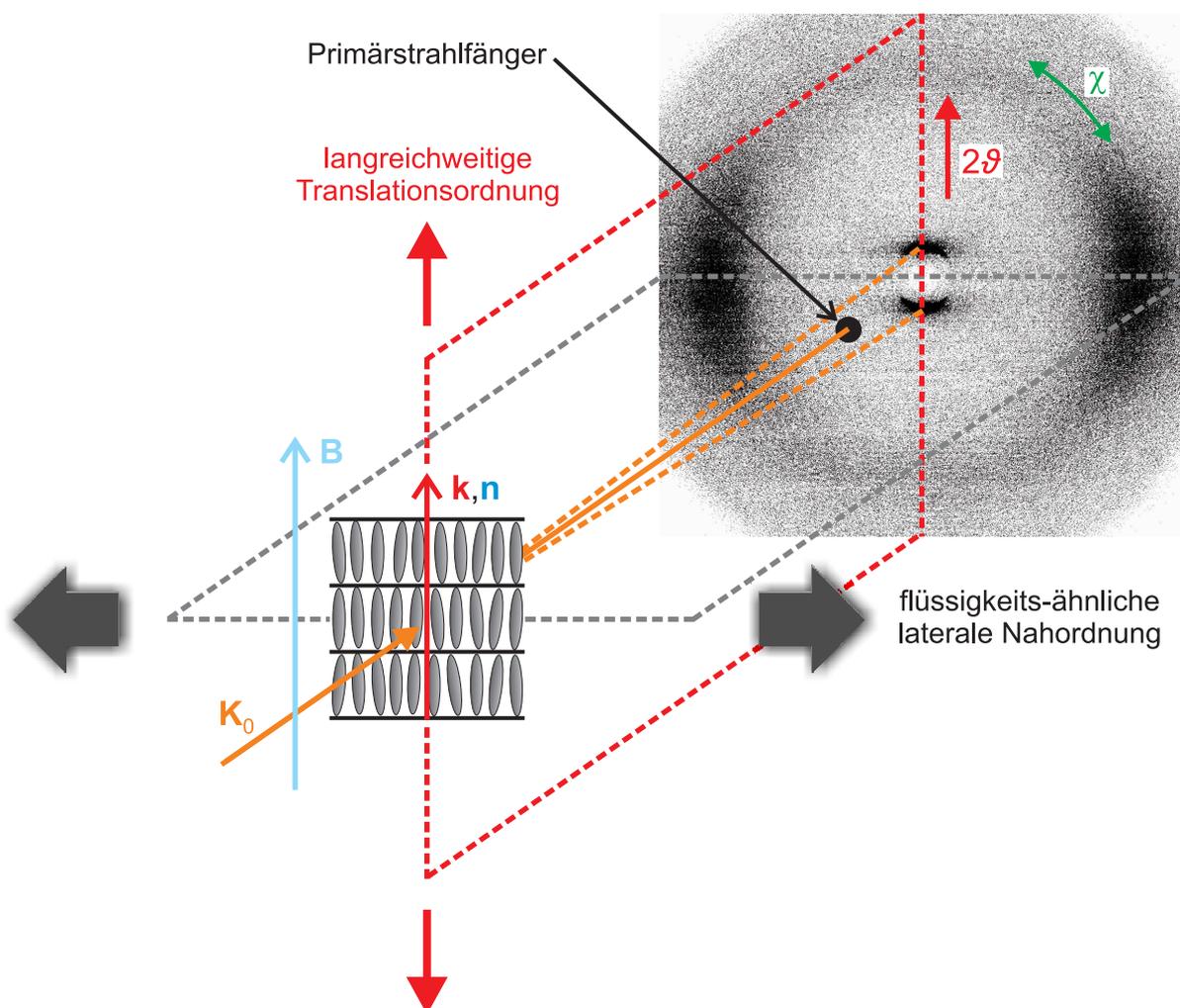


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung eines 2D-Röntgenbeugungsexperiments in der SmA-Phase. Sowohl der Direktor \mathbf{n} als auch die Schichtnormale \mathbf{k} sind entlang des Magnetfeldes \mathbf{B} orientiert. Wird der Röntgenstrahl \mathbf{K}_0 an dieser Domäne gebeugt, so zeigen sich im Kleinwinkelbereich in axialer Richtung intensive, punktförmige Schichtreflexe und im Weitwinkelbereich in äquatorialer Position eine diffuse winkelabhängige Streuung. Nach [33].

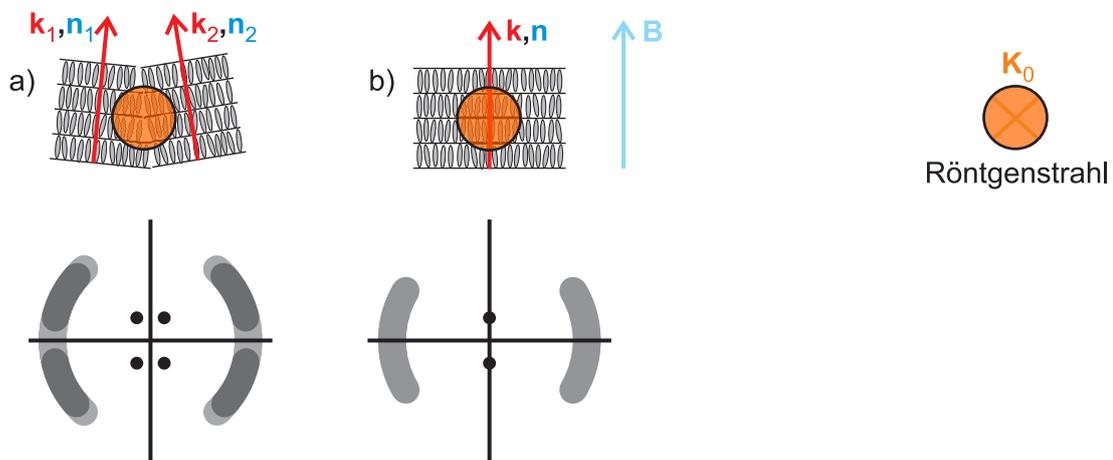
3.4.3 Herausforderungen bei der Untersuchung der SmC-Phase mittels 2D-Detektoren

Soll nur der q -Wert eines Reflexes bestimmt werden, so spielt die Orientierung der Moleküle auch bei 2D-Detektoren keine Rolle. Sobald aber nicht nur der Polarwinkel 2ϑ , sondern auch die azimutale χ -Richtung untersucht werden soll, muss der Röntgenstrahl ein Probenvolumen mit einheitlicher Orientierung des Direktors treffen. In Abbildung 3.14 sind schematisch die möglichen Röntgenbilder dargestellt, die mit einem 2D-Detektor wie dem *NanoStar*-System abhängig von der Orientierung der Mesogene in der SmA- und der SmC-Phase erhalten werden können (siehe z. B. [80]).

Die SmA-Phase stellt den einfacheren Fall dar. Hier muss ‚nur‘ sichergestellt werden, dass der Röntgenstrahl nicht mehrere Domänen *unterschiedlicher* Ausrichtung der smektischen Schichten trifft. Die unterschiedliche Ausrichtung der Schichtnormalen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 und somit auch der Direktoren \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 würde wie in Abbildung 3.14a veranschaulicht zu einer Aufspaltung sowohl der punktförmigen Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich als auch der diffusen Maxima im Weitwinkelbereich führen. Bei einem solchen Röntgenbild könnte weder der Orientierungsordnungsparameter bestimmt werden, noch ließe sich ein Übergang in die SmC-Phase gut erkennen. Deshalb wird eine Domäne mit *einheitlicher* Ausrichtung der smektischen Schichten untersucht (Abbildung 3.14b). Zur Orientierung wird ein Magnetfeld \mathbf{B} benutzt. Wenn dieses stark genug ist, sollte sich der Direktor - wie bei der nematischen Phase (z. B. [81]) - und damit auch die Schichtnormale aufgrund der magnetischen Anisotropie der Phase parallel dazu orientieren.

Beim Abkühlen in die SmC-Phase tritt aufgrund des kollektiven Neigens der Moleküle der Neigungswinkel θ_χ zwischen \mathbf{k} und \mathbf{n} auf. Es sind zwei verschiedene Fälle möglich. Bei *starkem* Magnetfeld sollte der Direktor \mathbf{n} parallel zu diesem orientiert bleiben und die Schichtnormalen von *Monodomänen* entgegengesetzter Neigungsrichtungen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 sollten um θ_χ geneigt sein. Trifft der Röntgenstrahl *beide Monodomänen*, so spalten sich in der SmC-Phase die Kleinwinkelreflexe entlang χ in jeweils zwei getrennte Reflexe auf, sodass diese den doppelten Neigungswinkel $2\theta_\chi$ einschließen (Abbildung 3.14c). Wird jedoch ein Röntgenstrahl mit sehr kleinem Durchmesser verwendet oder falls eine große *Monodomäne* einer Neigungsrichtung vorhanden ist, ist es möglich, dass nur *eine* solche *Monodomäne* vom Röntgenstrahl getroffen wird. Dies ist in Abbildung 3.14d veranschaulicht. Hier neigen sich die Kleinwinkelreflexe ohne Aufspaltung gegenüber der Position in der SmA-Phase um θ_χ .

SmA



abkühlen

SmC

$n \parallel B$

$k \parallel B$

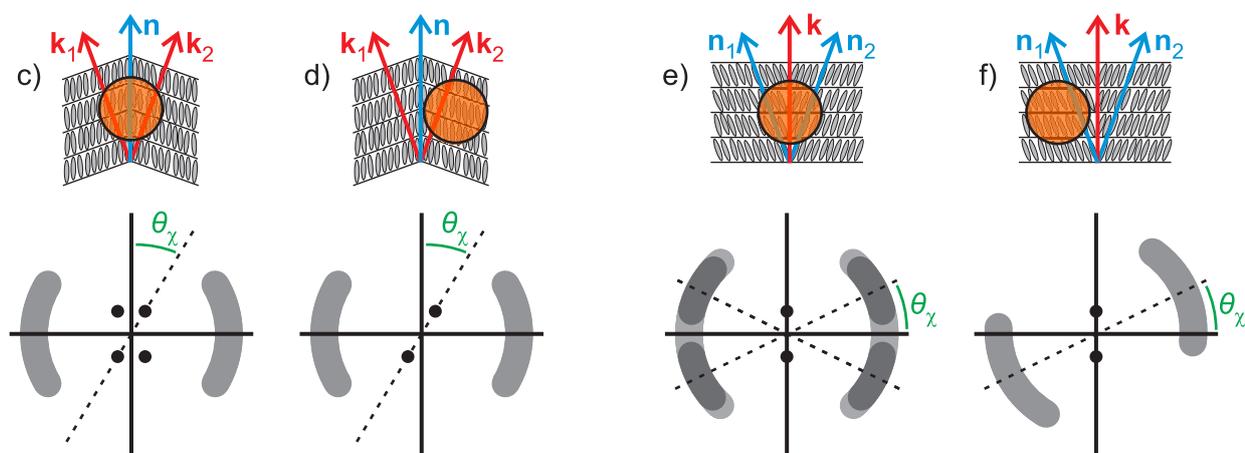


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung möglicher 2D-Röntgenbeugungsbilder orientierter SmA- und SmC-Phasen: a) Wenn der Röntgenstrahl K_0 mehrere Domänen unterschiedlicher Ausrichtung der smektischen Schichten trifft, kann das Röntgenbild nicht ausgewertet werden. b) Wird nur eine Domäne untersucht, so sollte der Direktor n entlang des Magnetfeldes B orientiert sein. Beim Abkühlen in die SmC-Phase können zwei Fälle unterschieden werden. c) und d) Bei starkem Magnetfeld sollte n parallel zu B ausgerichtet bleiben und die Schichtnormalen der beiden Domänen unterschiedlicher Neigungsrichtung k_1 und k_2 sollten um den Neigungswinkel θ_χ gegenüber B geneigt sein. e) und f) Ist das Magnetfeld nicht stark genug, so sollte hingegen die Schichtnormale k parallel zu B sein und nun sollten sich die Direktoren n_1 und n_2 um θ_χ zum Magnetfeld neigen. Bei beiden Fällen werden je nachdem ob der Röntgenstrahl nur eine oder zwei Domänen trifft jeweils zwei unterschiedliche Röntgendiffraktogramme erhalten. Nach [6].

Der zweite Fall sollte auftreten, wenn das Magnetfeld nicht stark genug ist, um eine konstante Orientierung der Mesogene zu gewährleisten. Bei *schwachem* Magnetfeld bleibt dann die Schichtnormale \mathbf{k} parallel zu \mathbf{B} ausgerichtet und der Direktor \mathbf{n} ändert seine Orientierung. Abbildung 3.14e zeigt die Situation, wenn der Röntgenstrahl *zwei Monodomänen* entgegengesetzter Neigungsrichtungen trifft. Hier kommt es zu einer Aufspaltung der Maxima im Weitwinkelbereich um $2\theta_\chi$. Trifft der Röntgenstrahl nur *eine Monodomäne*, so tritt nur eine Neigung der Weitwinkelmaxima um θ_χ auf (Abbildung 3.14f).

Es wird angestrebt, für die SmC-Phase die Idealfälle in Abbildung 3.14d oder 3.14f zu erhalten. Diese erlauben nicht nur die Bestimmung des Orientierungsordnungsparameter (siehe Abschnitt 3.4.4), sondern auch die einfache Ermittlung des Neigungswinkels θ_χ durch Abmessen der gegenseitigen Verdrehung von Klein- und Weitwinkelmaxima im Röntgenbild. Die in Wirklichkeit oftmals auftretenden Mischungen dieser vier verschiedenen Fälle in der SmC-Phase erschweren jedoch die Auswertung.

Das verwendete Magnetfeld von ca. 1 T hatte beim Abkühlen von der isotropen Phase in die SmA-Phase kaum Auswirkung auf die Orientierung des Direktors und damit auch der Schichtnormalen. Deren Ausrichtung wurde hauptsächlich von den Oberflächenwechselwirkungen an den Wänden der Mark-Kapillaren bestimmt. Es wurden bei allen untersuchten Dicken der Kapillaren (Außendurchmesser 0.3–1.0 mm) Domänen unterschiedlicher Ausrichtung von \mathbf{n} gefunden. Dagegen konnte bei Substanzen mit nematischer Phase - welche deswegen kein ‚de Vries‘-Verhalten zeigen - wie in Abbildung 3.14 beschrieben die Orientierung des Direktors parallel zu \mathbf{B} beobachtet werden.

Bei den Flüssigkristallen ohne nematische Phase war das Magnetfeld erst beim Übergang in die SmC-Phase von Bedeutung. Da die Neigungsrichtung, die den kleinsten Winkel mit dem Magnetfeld einschließt, energetisch begünstigt ist, bildeten sich große *Monodomänen* einheitlicher Neigungsrichtung. Dies ist in Abbildung 3.15 nochmals veranschaulicht. Beim Abkühlen einer einheitlich orientierten Domäne aus der SmA- in die SmC-Phase ohne Magnetfeld erfolgt die Neigung in unterschiedliche Richtungen (von Abbildung 3.15a zu 3.15b). Dies äußert sich im Röntgenbild in einer verbreiterten Streuung im Weitwinkelbereich. Wird nun ein Magnetfeld \mathbf{B} angelegt, so ist die Neigung zum Magnetfeld hin energetisch begünstigt. Es entsteht eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung aus deren Röntgenbild der Orientierungsordnungsparameter bestimmt werden kann ².

²Die Aufdeckung der unterschiedlichen Rolle des Magnetfeldes bei der Orientierung von ‚de Vries‘-Substanzen und von Flüssigkristallen mit nematischer Phase ist das gemeinsame Ergebnis der Arbeiten von Dorothee Nonnenmacher, Sonja Dieterich und dieser Arbeit.

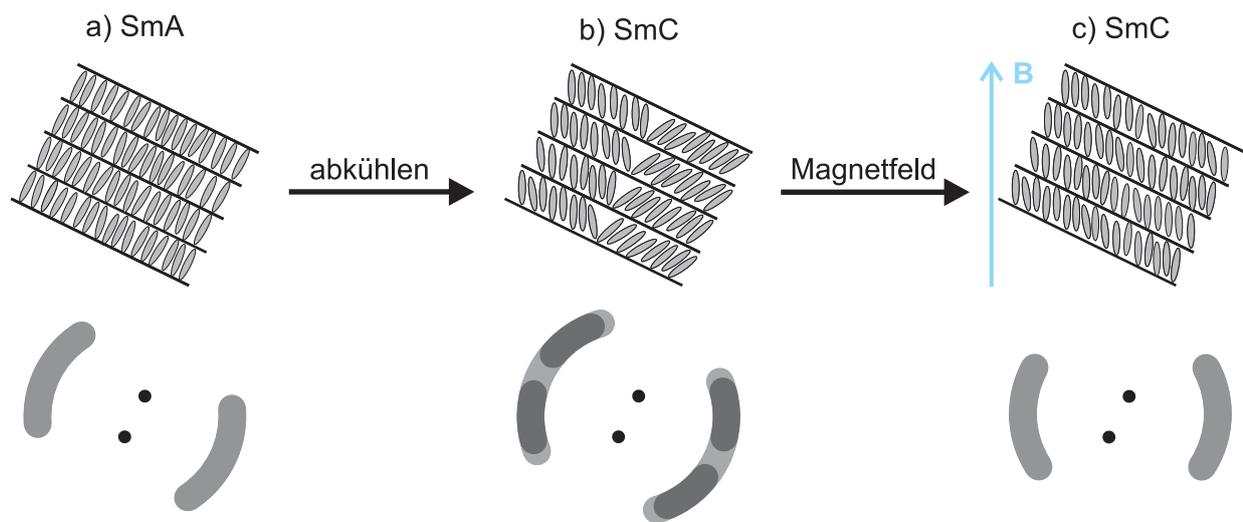


Abbildung 3.15: Bedeutung des Magnetfeldes bei der Bildung von *Monodomänen* einheitlicher Neigungsrichtung: Wird eine einheitlich orientierte Domäne aus der SmA-Phase (a) in die SmC-Phase (b) abgekühlt, so erfolgt die Neigung des Direktors in unterschiedliche Richtungen. Das dazugehörige 2D-Röntgenbild zeigt eine verbreiterte Streuung im Weitwinkelbereich, die sich nicht zur Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2 eignet. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes \mathbf{B} wird die Neigung zum Magnetfeld hin energetisch begünstigt und es bildet sich eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung aus deren Röntgenbild sich S_2 bestimmen lässt (c).

Das Magnetfeld ist auch notwendig, um den Neigungswinkels θ_χ bestimmen zu können. Die von \mathbf{n} und \mathbf{k} aufgespannte Ebene, in welcher die Neigung stattfindet, liegt nämlich oftmals nicht senkrecht zum Wellenvektor des Röntgenstrahls \mathbf{K}_0 . Der Extremfall ist in Abbildung 3.16a gezeigt. Hier liegt diese Neigungsebene *parallel* zum Röntgenstrahl. Da die Neigung also parallel zu \mathbf{K}_0 erfolgt, kann *kein* Neigungswinkel beobachtet werden. Nur im Idealfall, wenn die Neigungsebene *senkrecht* zu \mathbf{B} ist (Abbildung 3.16b und 3.16c), kann der volle Neigungswinkel θ_χ ermittelt werden. Oftmals liegt eine Situation zwischen diesen beiden Extremfällen vor. Dann wird ein zu kleiner Wert für θ_χ bestimmt. Die Lage der Neigungsebene kann allerdings über die Ausrichtung der Schichten zum Magnetfeld beeinflusst werden. Sind die smektischen Schichten senkrecht zum Magnetfeld angeordnet ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{B}$, wie in Abbildung 3.16a und 3.16b), so hat das Magnetfeld keinen Einfluss auf die Richtung der Neigung, alle Richtungen sind gleich wahrscheinlich. Wenn die Schichtnormale aber wie in Abbildung 3.16c *nicht* parallel zu \mathbf{B} ist, dann ist die Neigungsrichtung, die den kleinsten Winkel mit dem Magnetfeld einschließt, energetisch begünstigt (siehe Fußnote 2).

In der Praxis wurde in der SmC-Phase nach einer Stelle der Probe gesucht, an der die Streumaxima im Weitwinkelbereich genau *senkrecht* zum Magnetfeld (äquatorial) angeordnet waren und die Kleinwinkelreflexe möglichst weit gegenüber der axialen Richtung verdreht waren. Eine solche Situation kann zustande kommen, wenn sich \mathbf{k} wegen starker

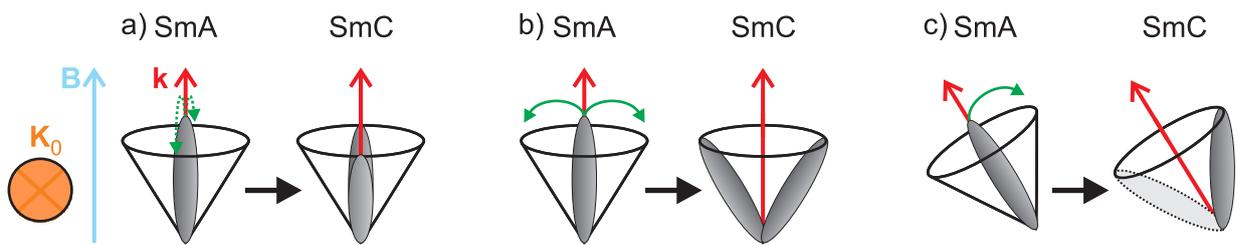


Abbildung 3.16: Schwierigkeiten beim Bestimmen des Neigungswinkels θ_χ schematisch für ein Mesogen veranschaulicht: Die Neigung in der SmC-Phase kann in jede Richtung erfolgen. Es sind jeweils beide möglichen Endpositionen auf dem Neigungskonus für eine Neigungsebene dargestellt. a) Findet die Neigung des Moleküls am SmA-SmC-Phasenübergang parallel zum Röntgenstrahl \mathbf{K}_0 statt, so kann kein Neigungswinkel beobachtet werden. b) Nur wenn die Neigung senkrecht zu \mathbf{K}_0 erfolgt, wird der volle Neigungswinkel θ_χ beobachtet. Bei beiden Fällen hat das Magnetfeld keinen Einfluss auf die Richtung der Neigung. c) Ist die Schichtnormale \mathbf{k} nicht parallel zur Richtung des Magnetfeldes \mathbf{B} , so ist die Neigungsrichtung zum Magnetfeld hin energetisch begünstigt und die hellgrau gezeichnete Endposition ist unwahrscheinlicher.

Oberflächenwechselwirkungen an den Wänden der Mark-Kapillaren *nicht* parallel zu \mathbf{B} ausrichtet. Normalerweise änderte sich die Winkelposition der Kleinwinkelreflexe nicht mehr nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase. Demzufolge bedeutete eine äquatoriale Position der Weitwinkelmaxima in der SmC-Phase, dass sich die Moleküle wie in Abbildung 3.16c zum Magnetfeld hin geneigt hatten und folglich die Neigung *senkrecht* zum Röntgenstrahl erfolgt war. Aufgrund der dargelegten Herausforderungen ist es aber schwierig, den Neigungswinkel aus 2D-Röntgendiffraktogrammen zu bestimmen und gelingt nur in seltenen Fällen.

3.4.4 Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters S_2

Der Orientierungsordnungsparameter S_2 , auch nematischer Ordnungsparameter genannt, wird nach einer von Leadbetter *et al.* entwickelten Methode aus orientierten Röntgenmessungen im Weitwinkelbereich bestimmt [80]. Sie leiteten eine Beziehung zwischen dem durch Integration der diffusen Weitwinkelstreuung entlang χ erhaltenen Intensitätsprofil $I(\chi)$ und der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) her. Diese Beziehung wurde für uniaxiale Phasen, wie der nematischen Phase und der SmA-Phase, aufgestellt. In diesem Fall kann die ODF $f(\beta)$ einfach als Funktion des Winkels β zwischen der Längsachse \mathbf{m} eines einzelnen Moleküls und des Direktors \mathbf{n} ausgedrückt werden. Beispielhaft ist in Abbildung 3.17a eine berechnete ODF gezeigt. Da die Moleküle symmetrisch um den Direktor fluktuieren, wird die ODF üblicherweise in einer Reihe nach den geraden Legendre-Polynomen mit den Entwicklungskoeffizienten S_{2L} entwickelt [82]:

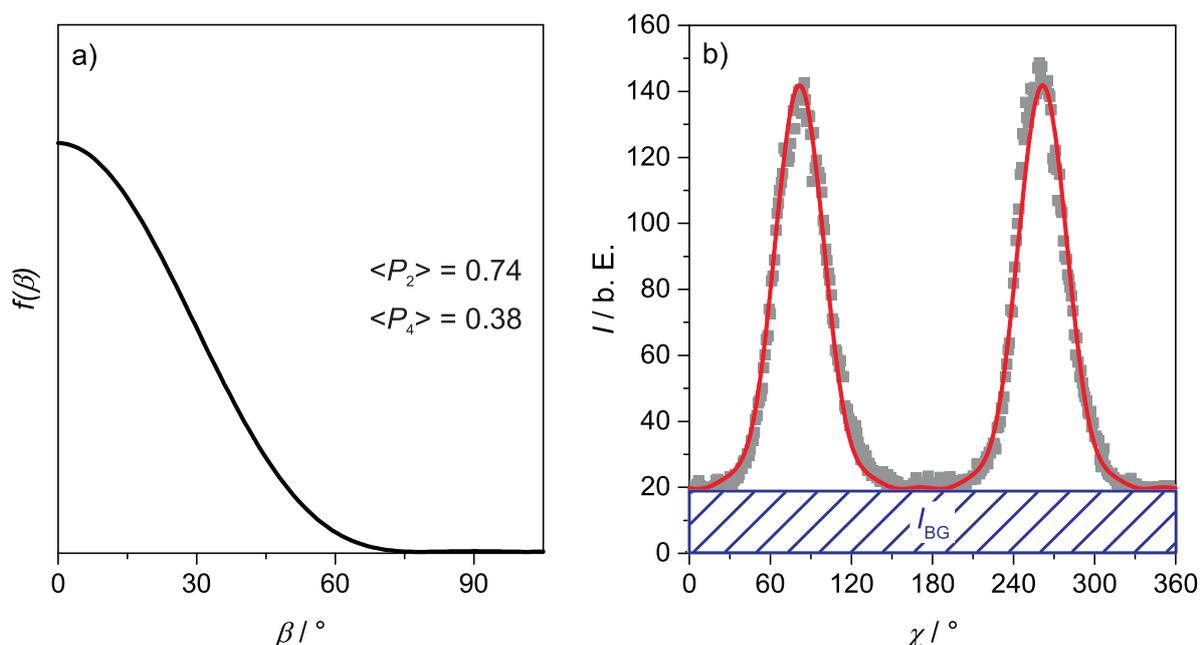


Abbildung 3.17: a) Beispielhaft für **C82PhPOC8** bei 50°C berechnete Orientierungsverteilungsfunktion. b) Das zugehörige Streuprofil $I(\chi)$. Von der aus der Integration erhaltenen Intensität wird die Hintergrundintensität $I_{BG}(\chi)$ subtrahiert. Die rote Linie resultiert aus der Anpassung nach Gleichung 3.15.

$$f(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) S_{2L} P_{2L} \cos \beta. \quad (3.10)$$

Die ersten drei dieser geraden Legendre-Polynome lauten:

$$\begin{aligned} P_0 \cos \beta &= 1, \quad \text{für } L = 0 \\ P_2 \cos \beta &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1), \quad \text{für } L = 1 \\ P_4 \cos \beta &= \frac{1}{8} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3), \quad \text{für } L = 2. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Der Vergleich des zweiten Legendre-Polynoms mit Gleichung 1.1 zeigt, dass der Orientierungsordnungsparameter S_2 als Mittelwert dieses Legendre-Polynoms erhalten werden kann:

$$S_2 = \langle P_2 \cos \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle. \quad (3.12)$$

Die von Leadbetter *et al.* beschriebene Beziehung zwischen der ODF und $I(\chi)$ lautet nun:

$$I(\chi) = \int_{\beta=\chi}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \sin \beta \sec^2 \chi}{\sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \chi}} d\beta. \quad (3.13)$$

Damit lässt sich zwar die Streuintensität $I(\chi)$ aus einer bekannten ODF berechnen, aber wenn man umgekehrt $f(\beta)$ aus $I(\chi)$ berechnen möchte, ist dies analytisch nicht möglich.

Deshalb wird eine einfachere Herangehensweise von Davidson *et al.* verwendet [83]. Nach dieser Methode wird die ODF anstatt nach den Legendre-Polynomen nach folgenden $\cos^{2n} \beta$ -Termen entwickelt:

$$f(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_{2n} \cos^{2n} \beta. \quad (3.14)$$

Die daraus resultierende Reihenentwicklung für das Streuprofil $I(\chi)$ lautet:

$$\begin{aligned} I(\chi) &= \sum_{n=0}^{\infty} f_{2n} \frac{2^n n!}{(2n+1)!!} \cos^{2n} \chi \\ &= f_0 + \frac{2}{3} f_2 \cos^2 \chi + \frac{8}{15} f_4 \cos^4 \chi + \frac{16}{35} f_6 \cos^6 \chi + \dots \end{aligned} \quad (3.15)$$

Werden nun die experimentell erhaltenen Intensitätsprofile mit dieser Gleichung angepasst, so werden die Parameter f_{2n} erhalten, aus denen dann mit Gleichung 3.14 die ODF berechnet werden kann. Durch numerische Mittelung wird $\langle \cos^2 \beta \rangle$ bestimmt [83]

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\beta) \cos^2 \beta \sin \beta \, d\beta}{\int_0^{\pi/2} f(\beta) \sin \beta \, d\beta} = \frac{\frac{1}{3} f_0 + \frac{1}{5} f_2 + \frac{1}{7} f_4 + \frac{1}{9} f_6 + \dots}{f_0 + \frac{1}{3} f_2 + \frac{1}{5} f_4 + \frac{1}{7} f_6 + \dots} \quad (3.16)$$

und daraus schließlich mit Gleichung 1.1 der Ordnungsparameter S_2 ermittelt:

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1). \quad (3.17)$$

Allerdings kann nicht direkt das experimentell erhaltene Streuprofil mit Gleichung 3.15 angepasst werden, da dieses auch noch Hintergrundintensität aufgrund von inelastischer Streuung der Probe und als Folge des Rauschens der Geräts enthält. Die experimentell ermittelte Streuintensität $I_{\text{exp}}(\chi)$ muss also zunächst durch Subtrahieren der Hintergrundintensität $I_{\text{BG}}(\chi)$ korrigiert werden, um die von der Probe herrührende Intensität $I(\chi)$ zu erhalten [83]:

$$I(\chi) = I_{\text{exp}}(\chi) - I_{\text{BG}}(\chi). \quad (3.18)$$

Es ist schwierig, $I_{\text{BG}}(\chi)$ richtig abzuschätzen. Die Behandlung der Hintergrundintensität hat aber vor allem auf niedrige Ordnungsparameter einen großen Einfluss. In dieser

Arbeit wurde $I_{BG}(\chi)$ als temperaturunabhängig angenommen. Die Hintergrundintensität wurde durch Ermitteln der Basislinie des experimentell erhaltenen Streuprofiles $I_{exp}(\chi)$ der Messung mit der niedrigsten Temperatur in der SmC-Phase - also der Messung mit dem höchsten Ordnungsparameter - bestimmt, wie in Abbildung 3.17b exemplarisch gezeigt. Um zu veranschaulichen, dass dies eine passende Vorgehensweise ist, wurde zunächst die Maier-Saupe Orientierungsverteilungsfunktion [39]

$$f(\beta) = \frac{\exp(m\langle P_2 \rangle \cos^2 \beta)}{Z} \quad (3.19)$$

für verschiedene Ordnungsparameter berechnet. Die Maier-Saupe Theorie ist eine einfache *mean-field*-Theorie (deutsch: Theorie des mittleren Feldes), welche den Orientierungsordnungsparameter S_2 in der nematischen Phase gut beschreibt, wobei $S_2 \approx 0.43$ der kleinste Ordnungsparameter ist, für den die nematische Phase stabil ist. Bei Z handelt es sich um eine Normalisierungskonstante und m wurde aus Literatur [84] erhalten. Anschließend wurden die damit berechneten Kurven mit Gleichung 3.14 angepasst und aus den so bestimmten Koeffizienten f_{2n} mit Gleichung 3.15 die Intensitätsprofile $I(\chi)$ ermittelt³. In Abbildung 3.18 sind die Intensitätsprofile für vier verschiedene Ordnungsparameter S_2 gezeigt.

Für $S_2 > 0.60$ wird bei einem Winkel von $\chi = 90^\circ$ eine Intensität $I(\chi) \approx 0$ beobachtet. Es kann also angenommen werden, dass die Intensität, welche bei tiefen Temperaturen in der SmC-Phase experimentell senkrecht zu den Maxima der Weitwinkelstreuung gemessen wird (die Basislinie), der Hintergrundintensität $I_{BG}(\chi)$ entspricht. Bei kleinerem Ordnungsparameter kann die Intensität bei einem Winkel von 90° jedoch nicht mehr vernachlässigt werden. Aus einer solchen Messung kann die Hintergrundintensität nicht ermittelt werden.

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung von S_2 gilt wie bereits erwähnt eigentlich nur für uniaxiale Phasen. Sie kann jedoch unter der Annahme, dass die Orientierungsverteilungsfunktion *nur* um die Schichtnormale \mathbf{k} biaxial ist und die Biaxialität um den Direktor \mathbf{n} vernachlässigbar ist, auch auf die SmC-Phase angewendet werden. Die experimentelle Voraussetzung dafür ist, wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, das Vorhandensein einer *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung. Da es sowohl in der SmA-Phase, aber vor allem in der SmC-Phase schwierig ist, sicherzustellen, dass wirklich eine *perfekte Monodomäne* untersucht wird, sollten die auf diese Weise ermittelten Ordnungsparameter als unteres Limit der tatsächlichen Werte betrachtet werden.

³Diese Berechnungen wurden von Alberto Sanchez Castillo mit Hilfe der Software *Mathematica 5.0* (Wolfram Research Inc.) durchgeführt [85].

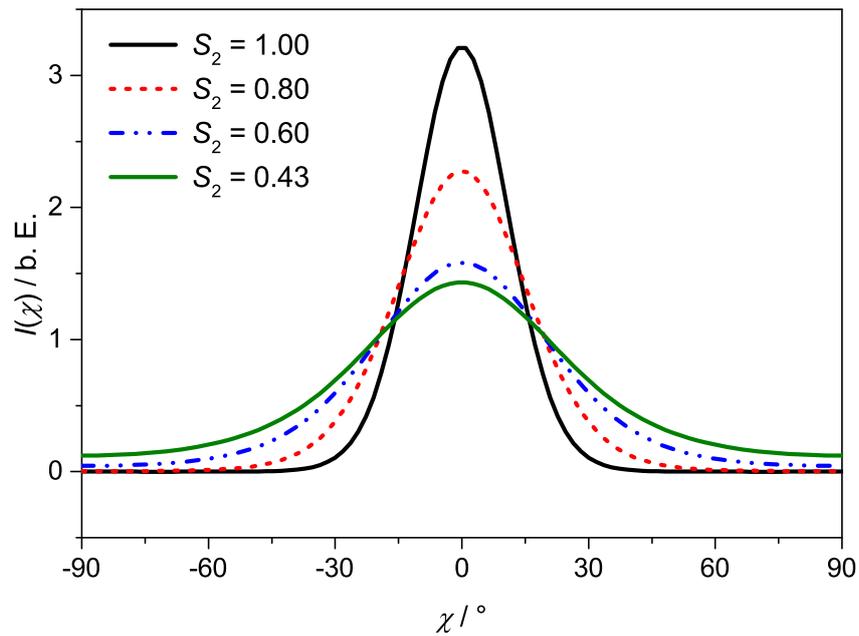


Abbildung 3.18: Berechnete Intensitätsprofile $I(\chi)$ für verschiedene Orientierungsordnungsparameter S_2 . Für $S_2 > 0.60$ wird bei einem Winkel von $\chi = 90^\circ$ eine Intensität $I(\chi) \approx 0$ beobachtet. Also entspricht die für tiefe Temperaturen in der SmC-Phase im Experiment senkrecht zum Maximum gemessene Intensität der Hintergrundintensität. Bei kleinerem Ordnungsparameter kann die Intensität bei $\chi = 90^\circ$ jedoch nicht mehr vernachlässigt werden.

3.5 Molecular modelling

Die Methode des *molecular modelling* wurde verwendet, um die Moleküllänge L der *all-anti*-Konformation der untersuchten Substanzen zu bestimmen. Hierfür wurden die Strukturformeln mit der Software *ChemBioDraw Ultra 14.0* (CambridgeSoft) gezeichnet und anschließend im Programm *Chem3D 9.0.1* (CambridgeSoft) mit der semi-empirischen Methode AM1 in einer MOPAC 2000-Oberfläche minimiert [86]. Schließlich wurde mit der Software *gabedit* (A. R. Allouche, [87]) die Hauptträgheitsachse der Moleküle bestimmt und diese so angeordnet, dass die lange Achse der Moleküle parallel zur z -Achse des kartesischen Koordinatensystems war. Die Länge der Moleküle entsprach dann der Differenz der z -Koordinaten der Atome an den beiden Enden der Moleküle plus jeweils dem halben van-der-Waals-Radius r_{vdW} ($r_{\text{vdW}}(\text{H}) = 1.20 \text{ \AA}$, $r_{\text{vdW}}(\text{Cl}) = 1.75 \text{ \AA}$, [88]).

Die in Kapitel 6 gezeigten Berechnungen der relativen Energien verschiedener Konformere und der Rotationsbarrieren der nanosegregrierenden Endgruppen wurden vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf dem B3LYP/6-31G*-Level mit der Software *Spartan* (Wavefunction).

Kapitel 4

Untersuchte Substanzen

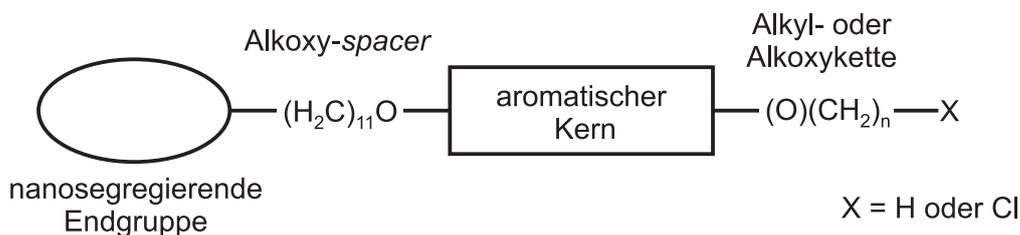
Alle in dieser Arbeit untersuchten ‚de Vries‘-Substanzen weisen einen ähnlichen Aufbau auf. Das allgemeine Aufbauprinzip wird in Abbildung 4.1 veranschaulicht. Charakteristisch ist die nanosegregierende Einheit, bei welcher es sich hier entweder um eine Organosiloxan- oder um eine Organocarbosilan-Endgruppe handelt. Diese ist über einen (meist aus elf Methyleneinheiten bestehenden) Alkoxy-*spacer* (engl. für Abstandhalter) mit dem mesogenen Kern verbunden. Bei der zweiten Seitenkette handelt es sich um eine Alkoxy-, Chloroalkoxy- oder Chloroalkyl-Kette. Die Design-Strategie, die zu diesen Strukturen der ‚de Vries‘-Flüssigkristalle geführt hat, wird in Abschnitt 6.1 genauer erläutert.

Inhalt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener chemischer Struktur motive auf das ‚de Vries‘-Verhalten. Dazu werden diese entsprechend den Fragestellungen systematisch variiert. Die allgemeinen Strukturformeln aller untersuchten Substanzen sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 aufgeführt.

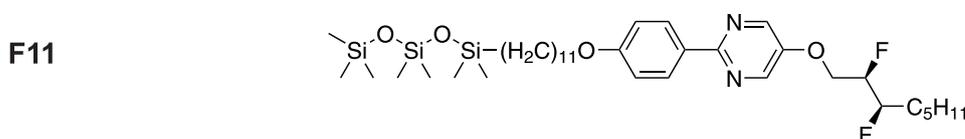
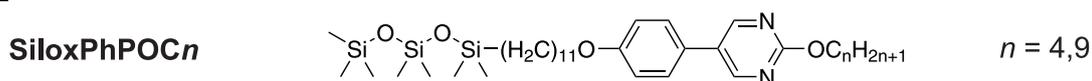
In Teil A (Kapitel 5) wird der Einfluss der thermodynamischen Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf den ‚de Vries‘-Charakter analysiert. Hier wird die Länge der Alkoxy-Endgruppe verändert. Es werden Mischungen der homologen Organosiloxane **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC9**, dotiert mit dem ebenfalls flüssigkristallinen chiralen **F11**, untersucht.

Teil B (Kapitel 6) befasst sich zunächst mit der Untersuchung der Nanosegregation bei Variation der Carbosilan-Endgruppe. Dazu werden die homologen Serien eines 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-Kerns mit einer Carbotrisilan-Endgruppe (**TriSiPhTzOC_nCl**), einer Carbodisilan-Endgruppe (**DiSiPhTzOC_nCl**) und einer Monosilan-Endgruppe

allgemeines Aufbauprinzip



Teil A



Teil B

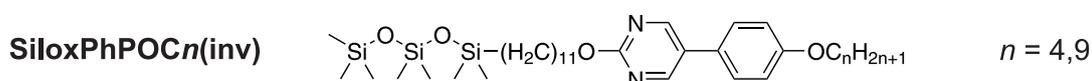
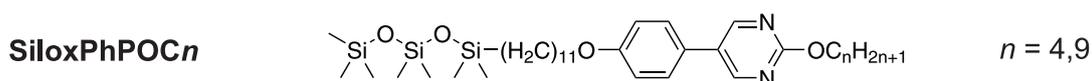
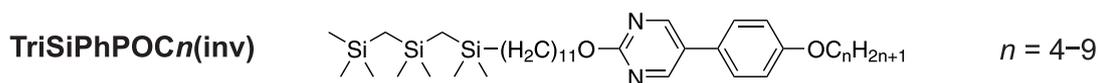
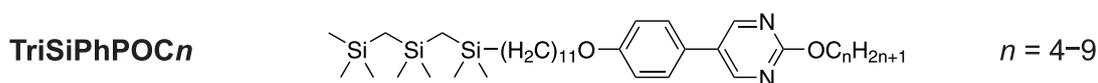
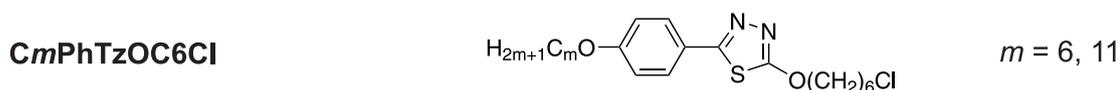
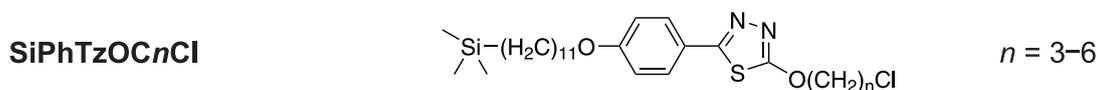
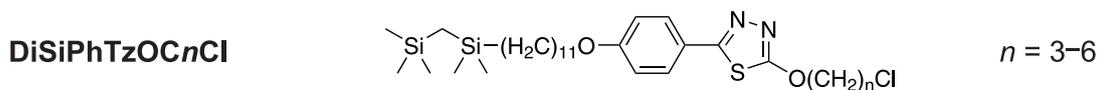
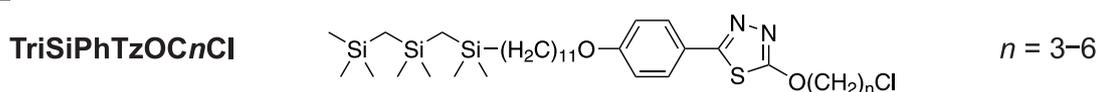


Abbildung 4.1: Allgemeines Aufbauprinzip der untersuchten ‚de Vries‘-Flüssigkristalle und Strukturformeln der in Teil A und Teil B verwendeten Substanzen.

Teil C

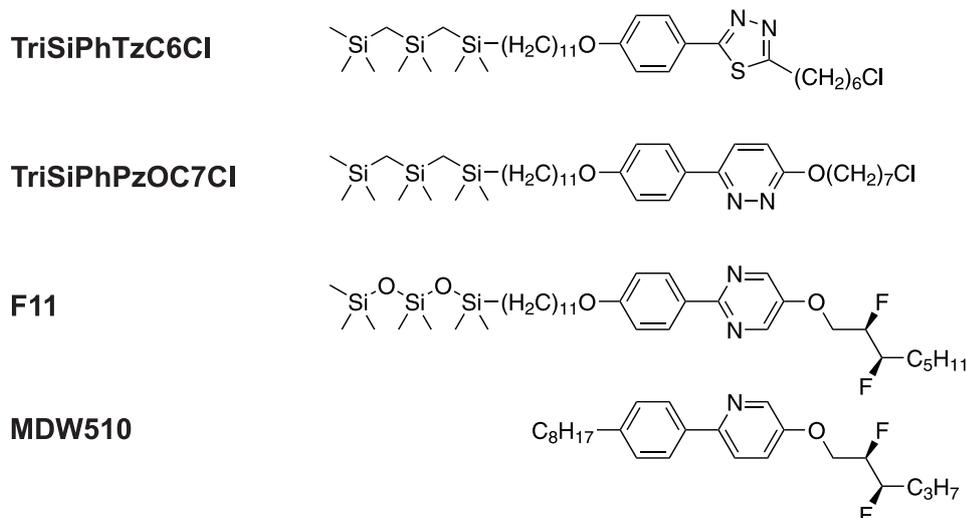


Abbildung 4.2: Strukturformeln der in Teil C verwendeten Substanzen

(**SiPhTzOC_nCl**) mit einem ähnlichen Flüssigkristall ohne Carbosilan-Segment (**C6PhTzOC6Cl**) verglichen. Außerdem wird ein Vergleich der Röntgenstreuung dieser Flüssigkristalle mit dem isotrop-flüssigen **TriSilan** vorgenommen. In einem anderen System wird die Auswirkung einer geänderten Ausrichtung des 5-Phenylpyrimidin-Kerns (normal und invertiert) untersucht. Dazu werden jeweils zwei Homologe der beiden Organocarbosilan-Serien **TriSiPhPOC_n** und **TriSiPhPOC_n(inv)** und der analogen Organosiloxan-Serien **SiloxPhPOC_n** und **SiloxPhPOC_n(inv)** miteinander verglichen. In Teil B wird an beiden Systemen der Unterschied zwischen den aus Röntgenmessungen bestimmten Moleküllängen und der mittels *molecular modelling* ermittelten Länge eines Moleküls diskutiert. In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die energieminierten *all-anti*-Konformationen der Substanzen und der, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, daraus bestimmten Moleküllängen *L* veranschaulicht.

In Teil C (Kapitel 7) werden Mischungen der beiden Organocarbosilane **TriSi-PhTzC6Cl** und **TriSiPhPzOC7Cl** im Hinblick auf mögliche Anwendungen in Anzeigenelementen (FLCDs) untersucht. Als chirale Dotierstoffe werden das Organosiloxan **F11** und das nicht-flüssigkristalline **MDW510** verwendet.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des SmA-SmC-Phasenübergangs. In Abbildung 4.5 sind repräsentative, unter dem Polarisationsmikroskop aufgenommene Texturbilder, der SmA- und SmC-Phase des Flüssigkristalls **Silox-PhPOC9(inv)** gezeigt.

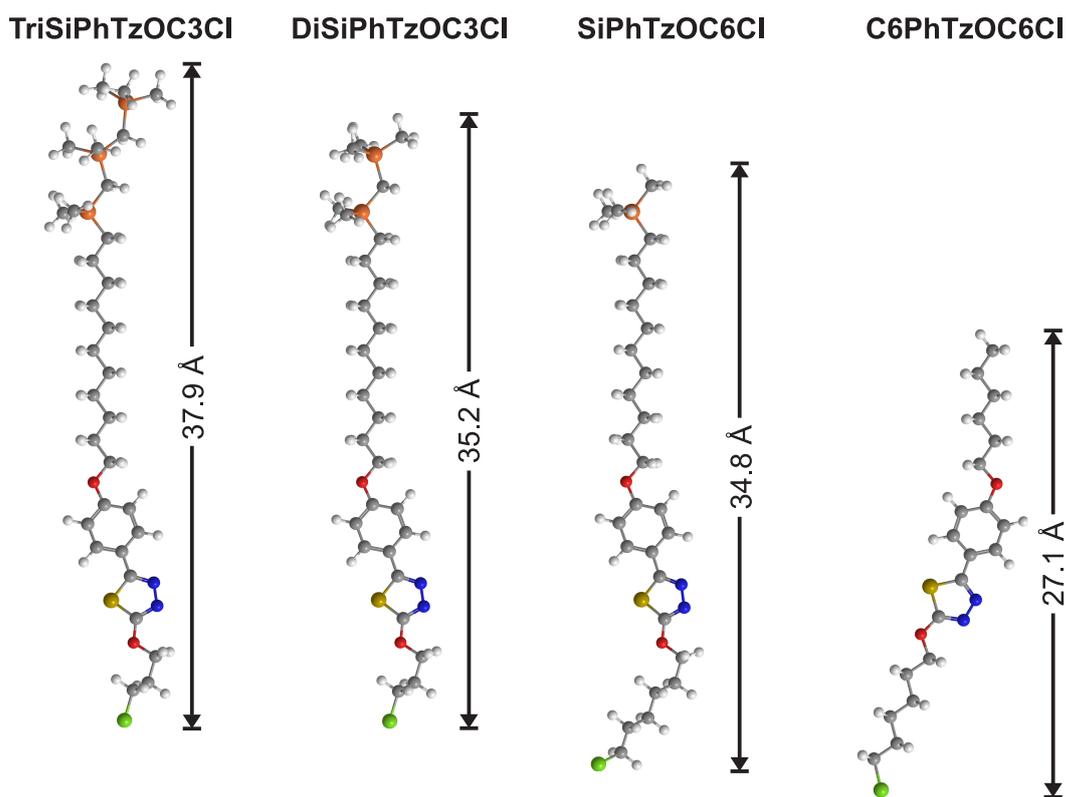


Abbildung 4.3: Energieminimierte Konformationen der in Abschnitt 6.2 untersuchten Substanzen. Die Moleküllänge L wurde aus den Atomkoordinaten bestimmt.

Die SmA-Phasen aller untersuchten Flüssigkristalle wiesen auf Glasobjektträgern neben der typischen Fächertextur auch schwarze sog. homöotrope Bereiche auf (Abbildung 4.5a). In diesen Bereichen stehen die Mesogene senkrecht zur Glasoberfläche und damit parallel zum Strahlengang des Mikroskops. Deshalb erscheinen diese Stellen wie eine isotrope Phase schwarz. Beim Übergang in die SmC-Phase führt das kollektive Neigen der Moleküle zur Bildung der charakteristischen grauen Schlierentextur in diesen Bereichen, während sich die Fächertextur zur typischen gebrochenen Fächertextur umwandelt (Abbildung 4.5b). Die bei diesem Beispiel auffällige starke Farbänderung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase ist die Folge einer starken Zunahme der Doppelbrechung, eine typische Eigenschaft von Flüssigkristallen des ‚de Vries‘-Typs [89]. Allerdings kann der Anstieg der Doppelbrechung nur beobachtet werden, wenn sich in der Probe keine Helix ausbildet. Im Fall einer Helix würden sich ‚de Vries‘-Substanzen durch eine konstante Doppelbrechung auszeichnen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden von der Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux (Kingston, Ontario, Kanada) synthetisiert. Die einzige Ausnahme ist das isotrope Carbotrisilan **TriSilan**, welches freundlicherweise von Jan H. Porada (Universität Stuttgart, Institut für Physikalische Chemie) zur Verfügung gestellt wurde. Eine Über-

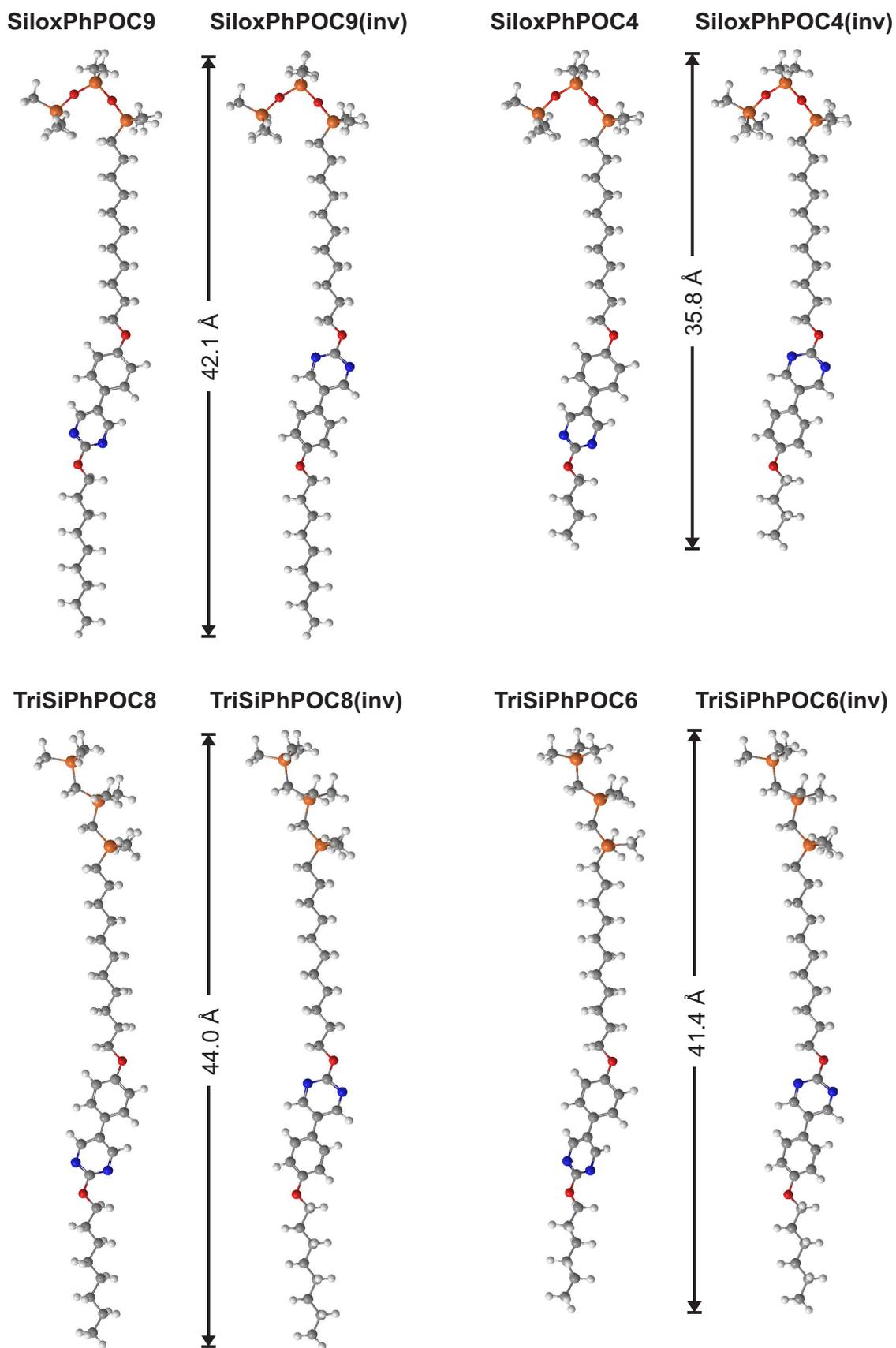


Abbildung 4.4: Energieminimierte Konformationen der Organosiloxane und Organocarbosilane von Abschnitt 6.3 und die aus den Atomkoordinaten ermittelte Moleküllänge L , welche unabhängig von der Ausrichtung des mesogenen Kerns ist.

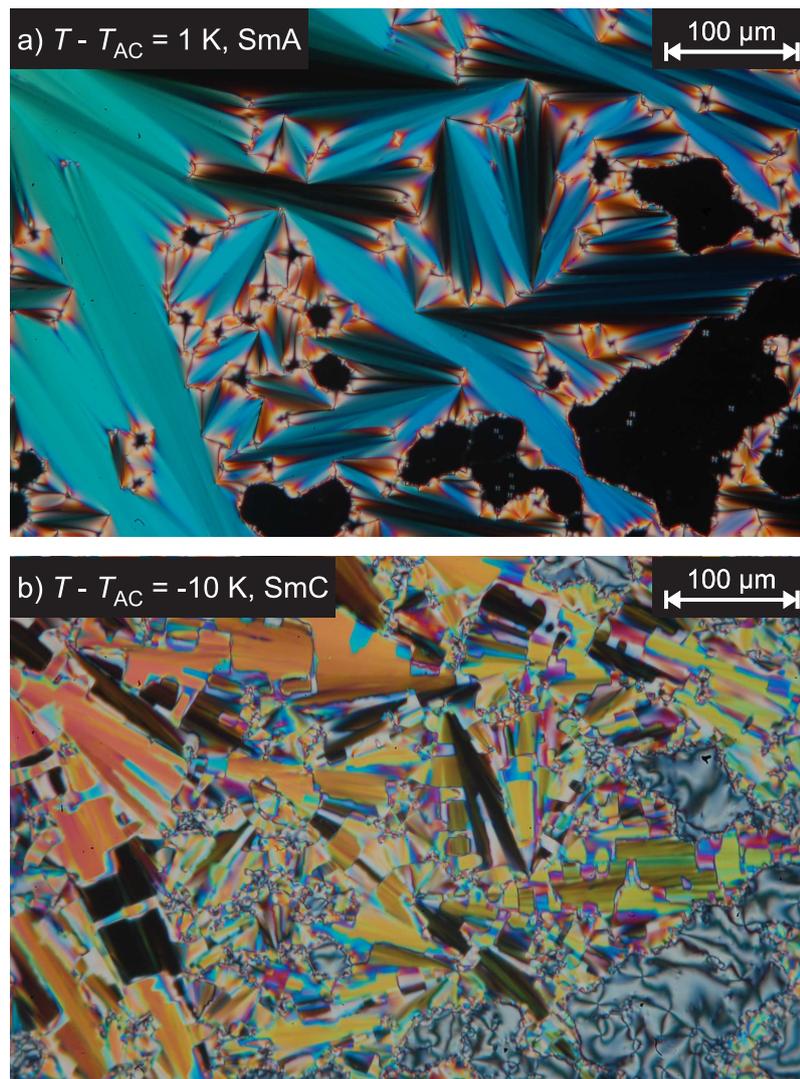


Abbildung 4.5: Mit dem Polarisationsmikroskop auf einem Glasobjektträger beobachtete Texturen des Flüssigkristalls **SiloxPhPOC9(inv)**: a) Fächertextur und homöotrope Bereiche der SmA-Phase 1 K über dem SmA-SmC-Phasenübergang und b) gebrochene Fächertextur und Schlieren-textur der SmC-Phase 10 K unterhalb der Phasenumwandlung aufgenommen. Die starke Farbänderung der Fächertextur hat ihre Ursache in einem Anstieg der Doppelbrechung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase und ist typisch für ‚de Vries‘-Materialien.

sicht über die systematischen Namen und Phasensequenzen der untersuchten Substanzen geben die Tabellen A.1 und A.2 in Anhang A.

Neben den Reinsubstanzen wurden auch Mischungen untersucht. Um eine Mischung aus zwei oder drei Komponenten zu erhalten, wurden diese gemäß des gewünschten Mischungsverhältnisses zunächst in ein Glasröhrchen auf 0.1 mg genau eingewogen (XP105 DeltaRange Analytical Balance, Mettler Toledo). Anschließend wurde diese Mischung mehrmals auf einer Kofler-Heizbank (Typ WME, Wagner & Munz) zum Schmelzen gebracht und mechanisch durchmischt.

Kapitel 5

Teil A: Einfluss der Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf das ,de Vries'-Verhalten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung des Einflusses der thermodynamischen Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf den ,de Vries'-Charakter und den elektroklinen Effekt. Nach der ursprünglichen Vorstellung von Adriaan de Vries [28] weisen alle ,de Vries'-Substanzen eine Phasenumwandlung erster Ordnung auf. In den letzten Jahren wurden allerdings auch Flüssigkristalle mit einem solchen Verhalten, welche einen Übergang zweiter Ordnung haben, gefunden [49, 58]. Außerdem wurde vor kurzem ein interessantes Verhalten des elektroklinen Effekts bei einer ,de Vries'-Substanz nahe des trikritischen Verhaltens entdeckt [53]. Deshalb werden nun Mischungen zweier homologer ,de Vries'-Substanzen untersucht, wobei das kürzere Homologe **SiloxPhPOC4** laut Literatur [27] einen SmA-SmC-Übergang zweiter Ordnung zeigt, während **SiloxPhPOC9** einen Übergang erster Ordnung aufweist. Um die Ordnung der Phasenumwandlung anhand elektro-optischer Messungen untersuchen zu können, wurden die Mischungen mit dem chiralen Mesogen **F11** dotiert. Als spezielle Grundlage wird zunächst die Landau-Theorie erläutert, mit deren Hilfe die thermodynamische Natur des Phasenübergangs aus präzisen Messungen des Direktorneigungswinkels und der Polarisierung genau bestimmt werden kann.

5.1 Spezielle Grundlagen: Landau-Theorie

1937 entwickelte Lev D. Landau eine allgemeine Theorie der Phasenumwandlungen, die besonders die Umwandlungen zweiter Ordnung sehr gut beschreibt und einen wichtigen Beitrag zu ihrem besseren Verständnis lieferte [90,91]. Dieser nach ihm benannten Theorie liegt der gleiche Ansatz zugrunde wie allen sogenannten *mean-field*-Theorien (deutsch: Theorie des mittleren Feldes). Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen einem bestimmten Teilchen und allen anderen Teilchen durch ein statisches Feld (das mittlere Feld) angenähert, welches im Durchschnitt einen äquivalenten Effekt auf das Teilchen hat. Die Landau-Theorie ist also eine generalisierte *mean-field*-Theorie.

Als erstes werden in einer Einführung zur Landau-Theorie die Unterschiede zwischen einem Phasenübergang erster Ordnung und einem zweiter Ordnung diskutiert. Diese Einführung basiert auf Literatur [19]. Danach wird analog zu Literatur [70] die Anwendung der Landau-Theorie auf den chiralen SmA*-SmC*-Phasenübergang genauer erläutert. Eine ausführliche Beschreibung der Landau-Theorie und ihrer Anwendung auf diese Phasenumwandlung findet sich in [19].

5.1.1 Einführung in die Landau-Theorie

Zunächst führte Landau das Konzept eines Ordnungsparameters ein. Demnach kann der Übergang zwischen einer geordneten Phase (meistens bei tieferer Temperatur) und einer ungeordneten Phase (meistens bei höherer Temperatur) bei der Übergangstemperatur T_C durch einen Ordnungsparameter η beschrieben werden. Dieser muss in der ungeordneten Phase genau den Wert Null haben und in der geordneten Phase einen von Null abweichenden Wert aufweisen, d. h. es gilt:

$$\begin{aligned} \eta &\equiv 0 && \text{für } T > T_C && \text{(geordnete Phase)} \\ \eta &\neq 0 && \text{für } T < T_C && \text{(ungeordnete Phase)} . \end{aligned} \tag{5.1}$$

Das Verhalten des Ordnungsparameters am Phasenübergang ($T = T_C$) unterscheidet sich je nach Ordnung des Übergangs. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung sind in Tabelle 5.1 in den sogenannten Landau-Regeln zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Unterscheidung von Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung am Umwandlungspunkt (Landau-Regeln). Übersetzt aus [19].

Übergang erster Ordnung	Übergang zweiter Ordnung
Die Symmetrie kann sich ändern, muss dies jedoch nicht tun.	Die Symmetrie muss sich ändern. Der Zustand am Umwandlungspunkt muss alle Symmetrieelemente beider Phasen beinhalten.
Am Umwandlungspunkt koexistieren beide Phasen. Es können Phasengrenzen beobachtet werden und die Phasen können sowohl unterkühlt als auch überhitzt werden.	Am Umwandlungspunkt sind die beiden Phasen ununterscheidbar (kritischer Punkt). Es existieren keine Phasengrenzen und es ist weder möglich, die Phasen zu unterkühlen, noch zu überhitzen.
Der Ordnungsparameter verändert sich sprunghaft bei Temperaturänderung.	Der Ordnungsparameter verändert sich stetig bei Temperaturänderung.

Danach befasste sich Landau mit den thermodynamischen Folgen dieser Symmetriebetrachtungen. Er entwickelte das thermodynamische Potential, z. B. die Freie Enthalpiedichte g , in der Nähe des Phasenübergangs in eine Potenzreihe des Ordnungsparameters η :

$$g(T, \eta) = g_0 + \frac{1}{2}\alpha (T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{6}c\eta^6 + \dots, \quad \alpha > 0, c > 0. \quad (5.2)$$

Dabei ist g_0 konstant und enthält alle Anteile von g , welche nicht durch den Phasenübergang beeinflusst werden. Von den Entwicklungskoeffizienten α , b und c ist bei konstantem Druck nur α temperaturabhängig. Wenn die beiden Zustände des Ordnungsparameters $+\eta$ und $-\eta$ in Abwesenheit eines äußeren Feldes energetisch äquivalent sind, gehen wie hier gezeigt nur gerade Potenzen von η in die Landau-Entwicklung ein.

Die Anwendung der allgemeinen Formulierung der Landau-Theorie auf den SmA-SmC-Phasenübergang bei Flüssigkristallen mit der Übergangstemperatur T_{AC} erfolgte 1972 durch Pierre-Gilles de Gennes [92]. Dieser ersetzte den allgemeinen Ordnungsparameter η durch den Direktorneigungswinkel θ , da dieser die charakteristische Unterscheidung zwischen der SmA- und der SmC-Phase darstellt und die Bedingungen in Gleichung 5.1 erfüllt. Bei Abwesenheit äußerer Kräfte können die beiden möglichen Zustände des Direktorneigungswinkels $+\theta$ und $-\theta$ durch eine Rotation um π um die Schichtnorma-

le \mathbf{k} ineinander überführt werden (siehe Abbildung 1.2a). Es gilt also $g(+\theta) = g(-\theta)$ und damit besteht die Entwicklungsreihe wieder nur aus geraden Potenzen von θ :

$$g(T, \theta) = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_{AC})\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \dots \quad (5.3)$$

Der temperaturabhängige Verlauf des Direktorneigungswinkels θ hängt von der Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs ab. Diese Ordnung des Phasenübergangs wird in Gleichung 5.3 durch das Vorzeichen des Koeffizienten b bestimmt:

$$\begin{aligned} b > 0 &: \text{zweite Ordnung} \\ b = 0 &: \text{trikritisch} \\ b < 0 &: \text{erste Ordnung} . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Diese drei Fälle sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Bei einem positiven Vorzeichen von b nimmt θ zum Umwandlungspunkt hin stetig ab, was einem Phasenübergang zweiter Ordnung entspricht. Dagegen ist bei negativem b ein Sprung am Phasenübergang zu beobachten. Diese Unstetigkeit ist charakteristisch für eine Umwandlung erster Ordnung. Eine trikritischer Übergang liegt für den Grenzfall $b = 0$ vor.

Der Unterschied zwischen einem Phasenübergang erster und zweiter Ordnung wird in Abbildung 5.2 nochmals detaillierter veranschaulicht. Der Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters θ bei einer bestimmten Temperatur ist durch das absolute, stabile Minimum des thermodynamischen Potentials $g - g_0$ bei dieser Temperatur gegeben. Im Falle einer Umwandlung zweiter Ordnung (Abbildung 5.2a), d. h. $b > 0$, resultiert aus Gleichung 5.3 für die SmA-Phase ($T > T_{AC}$) ein symmetrisches parabolisches Potential

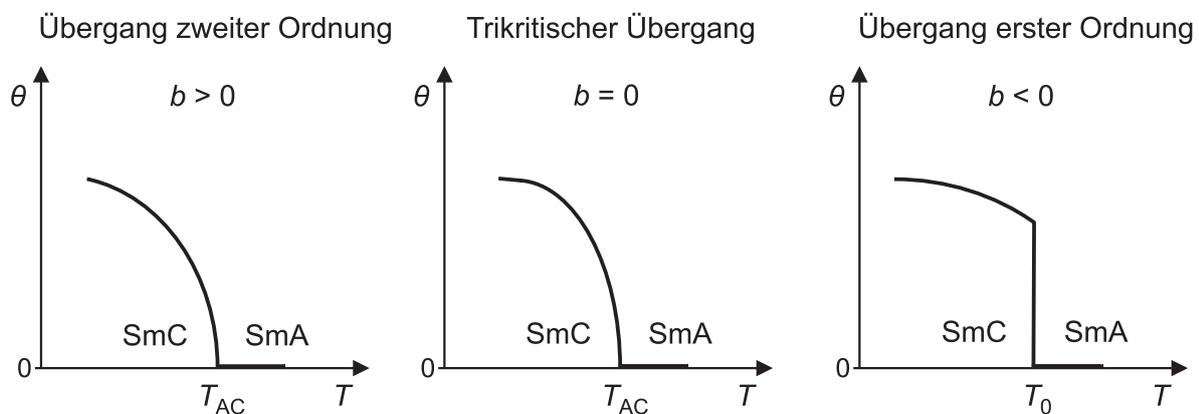


Abbildung 5.1: Einfluss des Landau-Koeffizienten b auf den temperaturabhängigen Verlauf des Direktorneigungswinkels θ am SmA-SmC-Phasenübergang. Nach [25].

mit einem einzigen stabilen Minimum bei $\theta = 0$. Bei Temperaturen $T < T_{AC}$, also in diesem Beispiel für die SmC-Phase, wird hingegen ein symmetrisches Potential mit zwei Minima bei $\pm\theta \neq 0$ erhalten. Die kritische Temperatur T_{AC} ist durch ein sehr flaches Potential mit einem breiten Minimum bei $\theta = 0$ charakterisiert, welches starke thermische Fluktuationen des Ordnungsparameters erlaubt. Für $T = T_{AC}$ entspricht das Minimum des Potentials beiden Phasen, d. h. sie sind ununterscheidbar.

Dagegen wird für Phasenübergänge erster Ordnung (Abbildung 5.2b), d. h. $b > 0$, ein anderes Bild erhalten. Hier kann für eine bestimmte Temperatur T_0 , ein Potential mit *drei* äquivalenten Minima bei $\theta = 0$ und bei $\pm\theta \neq 0$ beobachtet werden. Es liegt also räumliche Koexistenz der SmA-Phase ($\theta = 0$) mit der SmC-Phase ($\pm\theta \neq 0$) bei der Phasenübergangstemperatur T_0 vor. Wendepunkte und lokale Minima bei Temperaturen in der Nähe von T_0 stehen für die Möglichkeit zum Überhitzen oder Unterkühlen der Phasen bei einer solchen Umwandlung erster Ordnung.

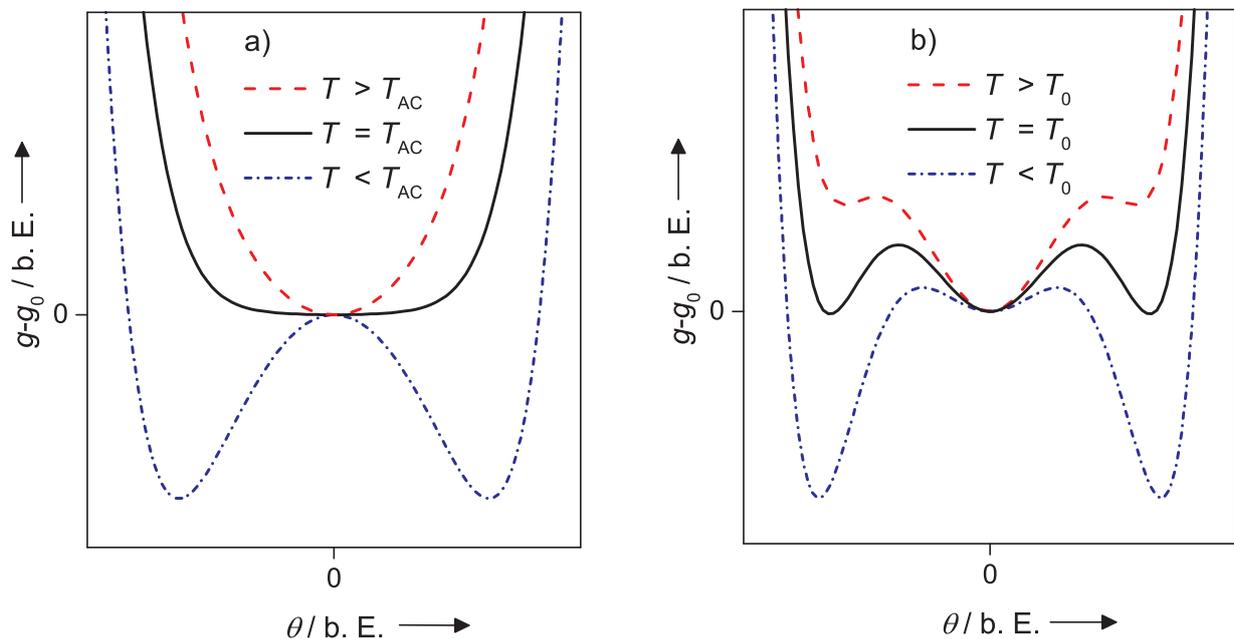


Abbildung 5.2: Aus der Landau-Entwicklung berechnete Potentiale $g - g_0$ in Abhängigkeit des Ordnungsparameters θ für a) einen Phasenübergang zweiter Ordnung und b) einen Phasenübergang erster Ordnung. Nach [19].

5.1.2 Anwendung der Landau-Theorie auf den chiralen SmA*-SmC*-Phasenübergang

Die Anwendung der Landau-Theorie auf experimentell gemessene Direktorneigungswinkel und Wärmekapazitäten bestätigte, dass der achirale SmA-SmC-Phasenübergang mit dieser *mean-field*-Theorie gut beschrieben werden kann [93–95]. Für eine Anwendung auf den chiralen Fall muss die veränderte Symmetrie der SmC*-Phase und die Kopplung des Neigungswinkels mit der Polarisation berücksichtigt werden (siehe Gleichung 1.3). Vereinfachend wird dabei immer von Proben ausgegangen, welche keine Helix aufweisen und eine einheitliche Ausrichtung des Neigungswinkels zeigen. Folglich ist die Freie Enthalpiedichte g in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes nur noch bei gleichzeitigem Vorzeichenwechsel von θ und der Polarisation P invariant:

$$g(+\theta, +P) = g(-\theta, -P) . \quad (5.5)$$

Es werden nun also *zwei* Ordnungsparameter benötigt, welche auch noch miteinander gekoppelt sind. Deshalb muss g nun in Abhängigkeit von θ^2 , P^2 und $P\theta$ entwickelt werden. Hierbei ist θ der primäre Ordnungsparameter und P der sekundäre; bei $P\theta$ handelt es sich um den bilinearen Kopplungsterm.

Chiralität hat zwar großen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften einer SmC*-Phase, aber in Bezug auf die Thermodynamik handelt es sich nur um eine kleine Störung der grundsätzlichen SmC-Struktur. Ein zweckmäßiger Ansatz zur Beschreibung des SmA*-SmC*-Phasenübergangs ist es also, die Landau-Entwicklung des achiralen Falles um Korrekturen, welche den Einfluss der Chiralität widerspiegeln, zu ergänzen. Dieses zunächst 1976 von Indenbom *et al.* ergänzte [96], 1984 von B. Žekš durch Einbeziehung von Entwicklungstermen höherer Ordnung verbesserte [97] und in den folgenden Jahren von Žekš und Blinc weiter verbesserte Modell wird als generalisiertes Landau-Modell bezeichnet [21]:

$$g(T, \theta) = g_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_{AC})\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - CP\theta + \frac{1}{2\varepsilon_0\chi_0}P^2 - \frac{1}{2}\Omega P^2\theta^2 - PE . \quad (5.6)$$

Der $-CP\theta$ -Term berücksichtigt die Kopplung von Neigungswinkel und Polarisation. Der hier eingeführte sogenannte bilineare Kopplungskoeffizient C weist nur für chirale Phasen einen von Null verschiedenen Wert auf. Die Abnahme der Entropie als Folge des polaren Ordners in einem ferroelektrischen Material wird durch den $P^2/2\varepsilon_0\chi_0$ -Term ausgedrückt. Bei ε_0 handelt es sich um die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und bei χ_0 um die generalisierte Suszeptibilität. Der $-\Omega P^2\theta^2/2$ -Term mit dem biquadratischen

Kopplungskoeffizienten Ω wird als biquadratischer Kopplungsterm bezeichnet. Er berücksichtigt die durch transversales quadrupolares Ordnen eingeführte Energiedichte. Dieses quadrupolare Ordnen ist achiral und hat einen stärkeren Effekt als das polare Ordnen auf Grund der Chiralität, welches durch den bilinearen Kopplungsterm beschrieben wird. Um die Polarisation experimentell messen zu können, muss ein elektrisches Feld angelegt werden. Deshalb wird zur Beschreibung der SmC*-Phase in einem äußeren elektrischen Feld die Entwicklung der Freien Enthalpiedichte um einen $-PE$ -Term, welcher die Wechselwirkung der Polarisation mit dem elektrischen Feld widerspiegelt, ergänzt.

Auf Grundlage dieser Gleichung kann nun die Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs untersucht werden. Da dafür nicht weniger als *sechs* Parameter (α , b , c , C , χ_0 und Ω) gleichzeitig bestimmt werden müssen, reicht es nicht aus, nur eine physikalische Größe zu messen. Es werden deshalb *zwei* Größen unabhängig voneinander als Funktion der Temperatur und der elektrischen Feldstärke bestimmt. Dann werden jeweils drei Parameter aus der Anpassung einer Gleichung an die Messungen ermittelt. Als Messgrößen werden die beiden Ordnungsparameter $\theta(T, E)$ und $P(T, E)$ gewählt. Gleichung 5.6 muss also so umgeformt werden, dass eine Beziehung erhalten wird, welche die beiden Ordnungsparameter mit der elektrischen Feldstärke E verknüpft und eine weitere, welche außer von diesen Ordnungsparametern noch von der Temperatur abhängt.

Die Polarisation P wird durch Minimierung der Freien Enthalpiedichte in Bezug auf P erhalten:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,E} = 0. \quad (5.7)$$

Wird diese Gleichgewichtsbedingung auf die Landau-Entwicklung (Gleichung 5.6) angewendet, so wird die für die Auswertung benötigte Abhängigkeit der Polarisation vom Neigungswinkel und dem elektrischen Feld erhalten [70]:

$$P(\theta, E) = \frac{C\theta + E}{\frac{1}{\epsilon_0\chi_0} - \Omega\theta^2}. \quad (5.8)$$

Anhand dieser Beziehung können die drei mit den Polarisationseigenschaften von ferroelektrischen Flüssigkristallen verbundenen Koeffizienten C , Ω und χ_0 , wie in Abbildung 5.3 gezeigt, aus einer Auftragung von P gegen θ bei verschiedenen Feldstärken ermittelt werden.

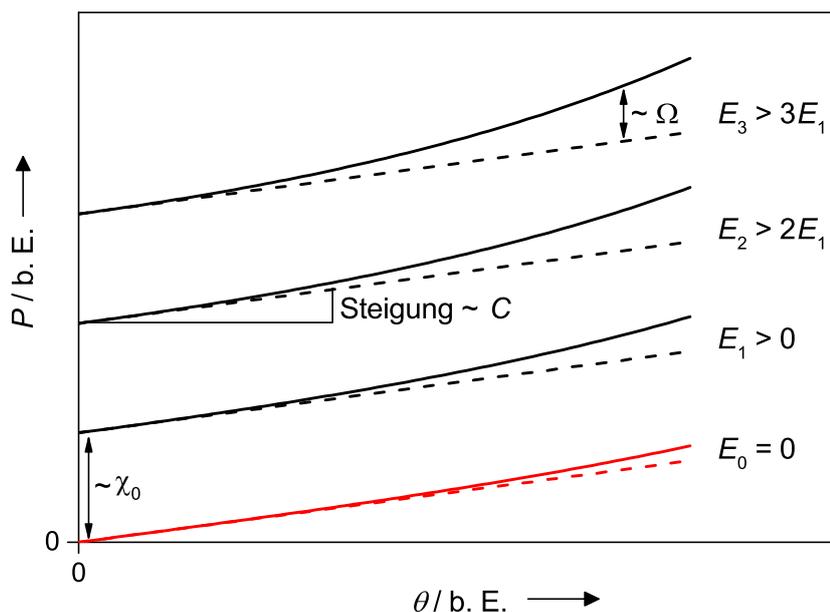


Abbildung 5.3: Schematische Auftragung der Polarisation P in Abhängigkeit des Direktorneigungswinkels θ bei vier verschiedenen elektrischen Feldstärken E_0 – E_3 nach Gleichung 5.8. Die Werte für $E_0 = 0$ sind nicht messbar und können nur durch Extrapolation erhalten werden. Aus dieser Auftragung können die Suszeptibilität χ_0 , der bilineare Kopplungskoeffizient C und der biquadratische Kopplungskoeffizient Ω bestimmt werden. Nach [70].

Um den Neigungswinkel bei konstanter Temperatur und konstantem elektrischen Feld zu erhalten, muss g in Bezug auf θ minimiert werden:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \theta}\right)_{T,E} = 0. \quad (5.9)$$

Die Lösung des generalisierten Landau-Entwicklung (Gleichung 5.6) mit Hilfe der Gleichungen 5.8 und 5.9 entspricht dem Gleichgewichts-Neigungswinkel bei konstanter Temperatur und konstantem elektrischen Feld. Umgeformt lautet sie [70]:

$$T(\theta, E) = T_{AC} - \frac{1}{\alpha} \left(b\theta^2 + c\theta^4 - \frac{(C\theta + E) \left(\frac{C}{\varepsilon_0\chi_0} + \Omega\theta E \right)}{\theta \left(\frac{1}{\varepsilon_0\chi_0} - \Omega\theta^2 \right)^2} \right). \quad (5.10)$$

Wird nun schließlich die Beziehung der Polarisation (Gleichung 5.8) resubstituiert, so ergibt sich folgende einfache Beziehung zwischen T und den Ordnungsparametern θ und P :

$$T(\theta, P) = T_{AC} - \frac{1}{\alpha} \left(b\theta^2 + c\theta^4 - \frac{CP}{\theta} - \Omega P^2 \right). \quad (5.11)$$

Mit Hilfe dieser Abhängigkeit können dann die drei übrigen Parameter α , b und c aus einer Auftragung der Temperatur über den Neigungswinkel für unterschiedliche Feldstärken bestimmt werden. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 5.4 schematisch gezeigt.

Bis dahin wurde in allen Landau-Entwicklungen die Übergangstemperatur des *achiralen* SmA-SmC-Phasenübergangs T_{AC} verwendet. Aber sobald chirale Systeme betrachtet werden, muss stattdessen die dazugehörige Umwandlungstemperatur T_{AC}^* betrachtet werden.

$$T_{AC}^* = T_{AC} + \frac{\varepsilon_0 \chi_0 C^2}{\alpha} . \quad (5.12)$$

Die Übergangstemperatur im chiralen Fall ist immer ein wenig höher als im vergleichbaren achiralen System [98].

Die aus den beiden Auftragungen von P über θ und T gegen θ bestimmten sechs Parameter (α , b , c , C , Ω und χ_0) ermöglichen nicht nur eine genaue Bestimmung der thermodynamischen Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs, sondern erlauben auch die Bestimmung des elektroklinen Effekts $\delta\theta$ (siehe Abschnitt 1.2). Wird Gleichung 5.6 für den Fall, dass kein elektrisches Feld angelegt ist ($E = 0$), betrachtet, so gilt $\theta = \theta_0$. θ_0

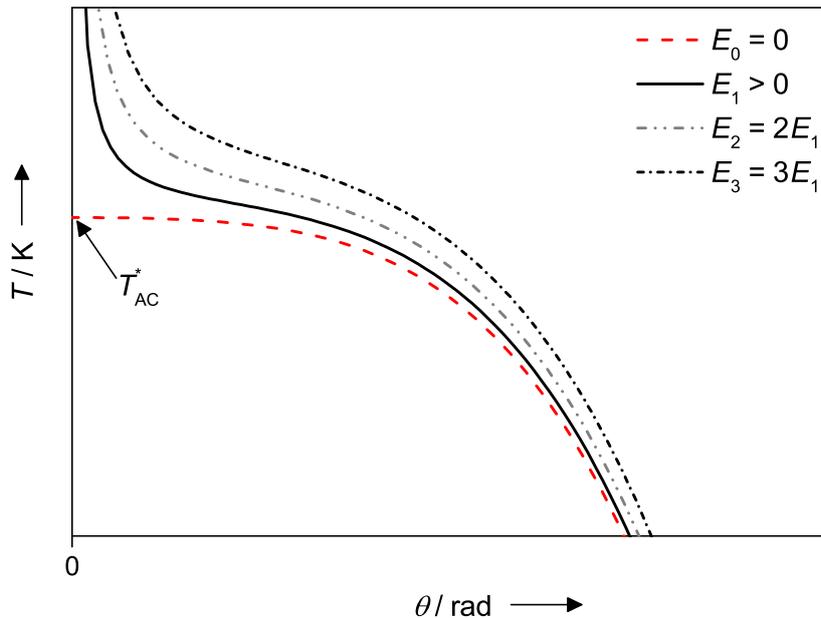


Abbildung 5.4: Schematische Auftragung der Temperatur T in Abhängigkeit des Direktorneigungswinkels θ bei vier verschiedenen elektrischen Feldstärken E_0 – E_3 nach Gleichung 5.10. Die Werte für $E_0 = 0$ sind nicht messbar und können nur durch Extrapolation erhalten werden. Nach [70].

ergibt sich dann als Lösung dieser Gleichung für $T < T_{AC}^*$ zu [19]:

$$\theta_0(T) = \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{b - 2C^2 \varepsilon_0^2 \chi_0^2 \Omega}{c - 3C^2 \varepsilon_0^3 \chi_0^3 \Omega^2} + \sqrt{\left(\frac{(b - 2C^2 \varepsilon_0^2 \chi_0^2 \Omega)^2}{4(c - 3C^2 \varepsilon_0^3 \chi_0^3 \Omega^2)^2} - \frac{\alpha(T - T_{AC}^*)}{c - 3C^2 \varepsilon_0^3 \chi_0^3 \Omega^2} \right)}}. \quad (5.13)$$

Nun kann der elektrokline Effekt $\delta\theta$ einfach als Differenz des vom angelegten elektrischen Feld abhängigen Neigungswinkels $\theta(T, E)$ und des Neigungswinkels ohne Feld $\theta_0(T)$ berechnet werden:

$$\delta\theta(T, E) = \theta(T, E) - \theta_0(T). \quad (5.14)$$

5.2 Untersuchung der Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs

Nachdem im vorherigen Abschnitt als spezielle Grundlage die Landau-Theorie erläutert wurde, werden nun die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der Ordnung des SmA-SmC-Phasenübergangs dargelegt. Zunächst werden mittels kalorimetrischer und polarisationsmikroskopischer Untersuchungen die Mesophasen der Mischungen charakterisiert. Anschließend wird mit Hilfe der Synchrotron-Messungen und der Analyse elektro-optischer Messungen mit der Landau-Theorie die Ordnung des SmA-SmC-Phasenübergangs bestimmt. Außerdem findet eine erste Diskussion der Beziehung zwischen dieser Ordnung des Phasenübergangs und des elektroklinen Effekts statt. Dabei wird die Fragestellung untersucht, ob dieses System einen ähnlich großen und kaum temperaturabhängigen elektroklinen Effekt wie die Substanz **W415** zeigt (siehe Abschnitt 1.3.2).

Die elektro-optischen Untersuchungen erfordern ferroelektrisches Schalten und damit eine chirale Dotierung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden diese dotierten Mischungen auch für die kalorimetrischen, polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen verwendet (auch wenn für diese Methoden keine Dotierung benötigt wird). Alle untersuchten Zusammensetzungen der beiden Homologen **SiloxPhPOC4** (mit einem SmA-SmC-Übergang zweiter Ordnung [27]) und **SiloxPhPOC9** (mit einem SmA-SmC-Übergang erster Ordnung [27]) waren mit 10 % **F11** chiral dotiert (Abbildung 5.5). Deshalb kann das eigentlich ternäre System als quasi-binäres System mit den beiden ‚Komponenten‘ **SiloxPhPOC4 + 10 % F11** und **SiloxPhPOC9 + 10 % F11** betrachtet werden. Im Folgenden werden daher die Mischungszusammensetzungen nur noch mit dem Molenbruch x_{C4^*} der ersten ‚Komponente‘ (**SiloxPhPOC4 + 10 % F11**) angegeben. Im weiteren Verlauf wird immer vom SmA*-SmC*-Phasenübergang die Rede sein, aber alles, was die thermodynamische Ordnung des Phasenübergangs betrifft, gilt genauso für den allgemeinen Fall eines SmA-SmC-Phasenübergangs, da Chiralität thermodynamisch betrachtet nur eine kleine Störung ist, welche die grundsätzlichen Eigenschaften nicht ändert [22,98].

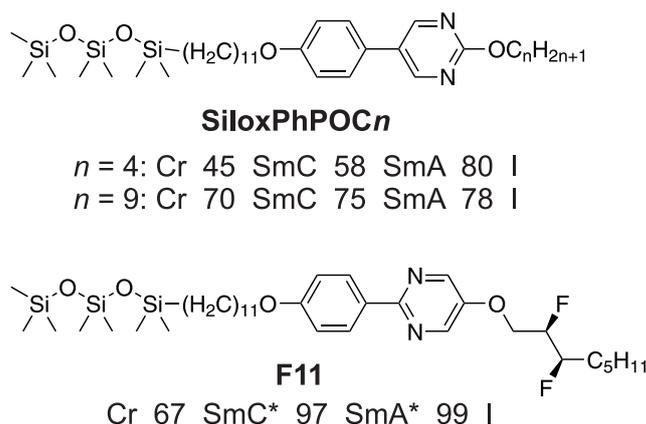


Abbildung 5.5: Strukturformeln von **SiloxPhPOC4**, **SiloxPhPOC9** und **F11** mit Übergangstemperaturen in °C.

5.2.1 Kalorimetrische und polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Zunächst musste das quasi-binäre Mischungsdiagramm für das untersuchte System erstellt werden. Dafür wurden für die Mischungskomponenten $x_{C4^*} = 1.00$ und $x_{C4^*} = 0.00$, sowie für acht Mischungen (wie bereits erwähnt waren alle zehn Proben mit 10 % **F11** chiral dotiert) die Übergangstemperaturen im Aufheizen mittels registrierender Differentialkalorimetrie (DSC, siehe Abschnitt 3.2) bestimmt. Diese Messungen wurden von Martin Kaller und Markus Mansueto aus der Arbeitsgruppe um Sabine Laschat (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) durchgeführt. Mit Hilfe optischer Polarisationsmikroskopie wurden die Phasen identifiziert (siehe Abschnitt 3.1 und Kapitel 4). Abbildung 5.6 zeigt repräsentativ polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$, $x_{C4^*} = 0.50$ und $x_{C4^*} = 1.00$. Charakteristisch ist der Übergang der Fächertextur der SmA*-Phase in die gebrochene Fächertextur der SmC*-Phase.

Das so bestimmte Phasendiagramm ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Wie für strukturell ähnliche Substanzen erwartet, kann über den kompletten Konzentrationsbereich Mischbarkeit beobachtet werden. Alle Mischungen weisen eine SmA*- und eine SmC*-Phase sowie ein Zweiphasengebiet zwischen SmC*-Phase und kristallinem Bereich auf. Die Klärtemperatur nimmt kontinuierlich von $x_{C4^*} = 0.00$ bis $x_{C4^*} = 1.00$ zu. Da gleichzeitig die Temperatur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs abnimmt, führt dies zu einer Verbreiterung der SmA*-Phase mit zunehmendem Anteil des kürzeren Homologen. Dahingegen kann für den Übergang des Zweiphasengebiets kristallin/SmC* in die kristalline Phase ein diskontinuierlicher Verlauf beobachtet werden. Folglich ist die SmC*-Phase am eutektischen Punkt ($x_{C4^*} \approx 0.69$) am breitesten.

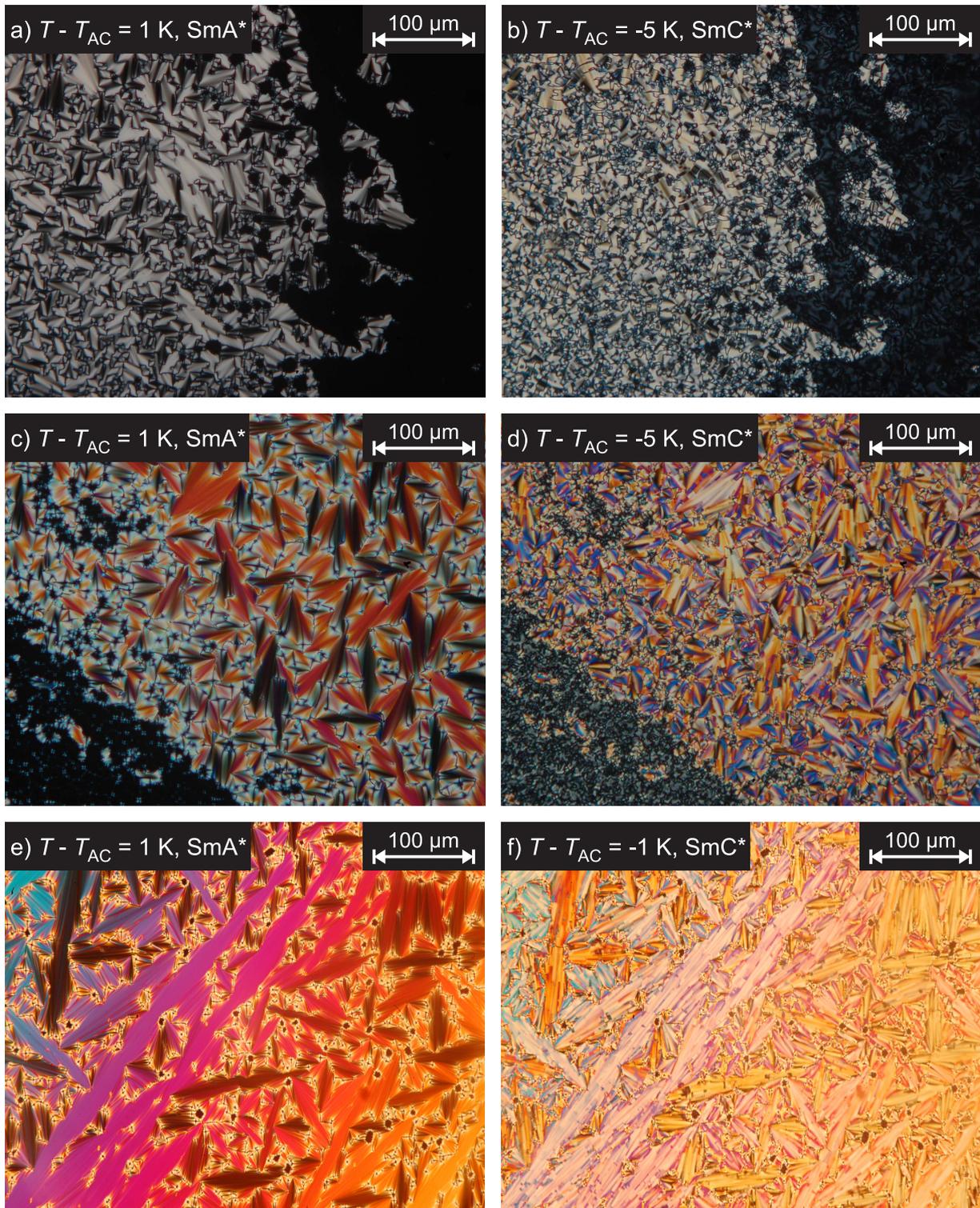


Abbildung 5.6: Mit dem Polarisationsmikroskop beobachtete Texturen der Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$ (a und b), $x_{C4^*} = 0.50$ (c und d) und $x_{C4^*} = 1.00$ (e und f). Es ist jeweils die Fächertextur in der SmA*-Phase und die gebrochene Fächertextur in der SmC*-Phase zu sehen.

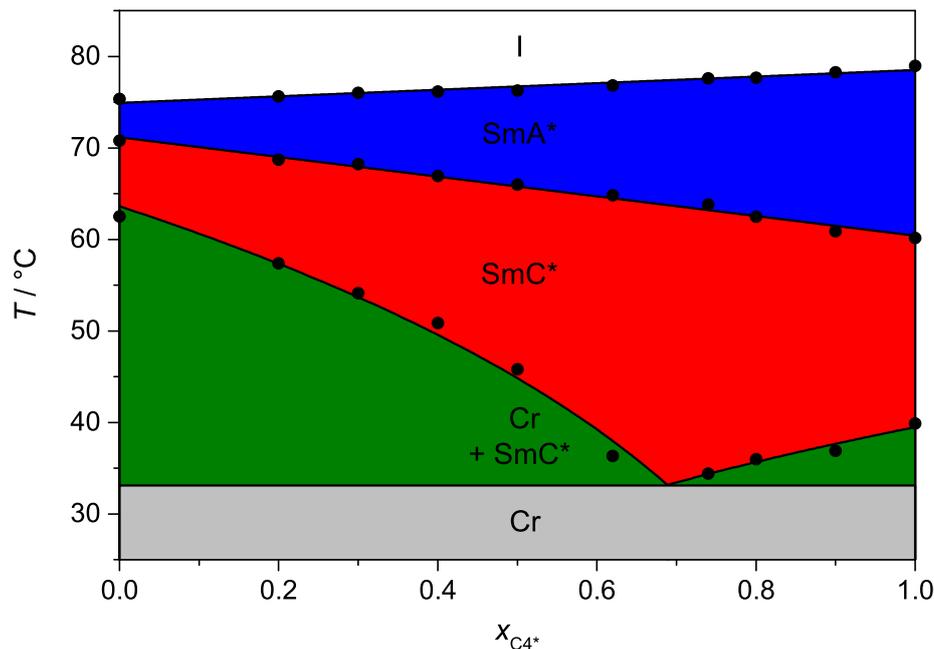


Abbildung 5.7: Quasi-binäres Phasendiagramm der beiden ‚Komponenten‘ **SiloxPhPOC4 + 10% F11** und **SiloxPhPOC9 + 10% F11** in Abhängigkeit des Anteils der Komponente **SiloxPhPOC4 + 10%** (x_{C4^*}), gemessen im Aufheizen mittels DSC. Mit dieser Methode konnten die bei Phasenumwandlungen erster Ordnung (I-SmA* und teilweise SmA*-SmC*) in Mischungen auftretenden Zweiphasengebiete aufgrund ihrer kleinen Temperaturbereiche nicht detektiert werden.

Ist der SmA*-SmC*-Phasenübergang stark erster Ordnung, so sollte auch mittels kalorimetrischer und polarisationsmikroskopischer Untersuchungen ein ausgeprägtes Zweiphasengebiet beobachtet werden können. Bei den DSC-Messungen trat aber für keine Mischung eine solche Koexistenz auf. Auch beim Betrachten der Mischungen auf Objektträgern mit Hilfe des Polarisationsmikroskops war dies nur schwer zu erkennen. Falls eine dieser Mischungen einen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, muss es sich folglich um eine Umwandlung *schwach* erster Ordnung handeln. Allerdings war bei der Untersuchung der Komponente $x_{\text{C4}^*} = 0.00$ in einer Flüssigkristallzelle unter gekreuzten Polarisatoren das Zweiphasengebiet deutlich sichtbar. Abbildung 5.8a zeigt die einheitliche Helligkeit in der SmA*-Phase, während in Abbildung 5.8b, wie für die SmC*-Phase üblich, zwei Domänen unterschiedlicher Helligkeit zu sehen sind. In einem kleinen Temperaturbereich dazwischen sind indessen Domänen mit *drei* verschiedenen Helligkeitsstufen sichtbar (Abbildung 5.8c). Bei dieser Zusammensetzung konnte also die für eine Umwandlung erster Ordnung typische *stabile* Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase beobachtet werden.

Damit konnte nachgewiesen werden, dass **SiloxPhPOC9** trotz der Dotierung noch immer einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt. Die Tatsache, dass bei den anderen Mi-

schungen kein Zweiphasengebiet beobachtet werden konnte, kann entweder bedeuten, dass es sich um Übergänge zweiter Ordnung handelt, oder dass der Temperaturbereich nur zu klein ist, um die Koexistenz mit dieser Methode beobachten zu können. Deshalb werden in den beiden folgenden Abschnitten empfindlichere Untersuchungsmethoden verwendet.

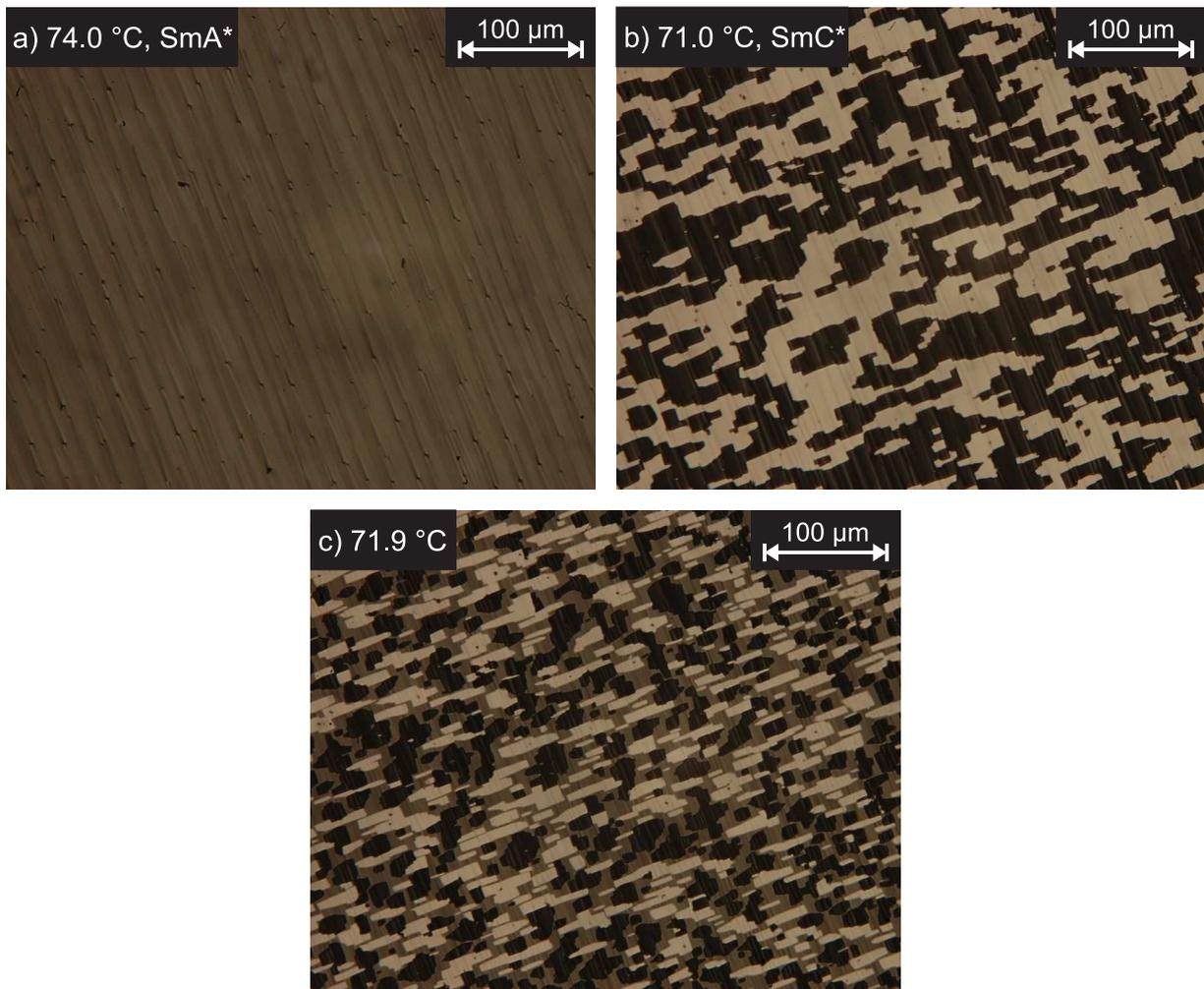


Abbildung 5.8: Bilder der Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ in einer 1.6 µm dicken SSFLC-Zelle unter gekreuzten Polarisatoren: a) Die einheitliche Direktorrichtung in der SmA*-Phase bei 74.0 °C erscheint polarisationsmikroskopisch mit einheitlicher (mittlerer) Helligkeit. b) In der SmC*-Phase bei 71.0 °C bricht die Textur in Domänen entgegengesetzter Neigungsrichtung ($\pm\theta$) auf, die polarisationsmikroskopisch mit großer bzw. kleiner Helligkeit erscheinen. c) Am Umwandlungspunkt bei 71.9 °C erkennt man die stabile Koexistenz von SmA*-Domänen (mittlere Helligkeit) mit SmC*-Domänen entgegengesetzter Neigungsrichtung (großer bzw. kleiner Helligkeit).

5.2.2 Synchrotron-Untersuchungen

Zur genaueren Analyse der Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs wurden hochauflösende Synchrotron-Röntgenmessungen durchgeführt. Ausgewählte Mischungen wurden von Yongqiang Shen aus der Arbeitsgruppe von Noel A. Clark (University of Colorado, Boulder, USA) an der National Synchrotron Light Source am Brookhaven National Laboratory in den USA gemessen. Hierbei lag die Priorität auf der Untersuchung eines engen Temperaturbereichs um den Phasenübergang. Deshalb wird der temperaturabhängige Verlauf der Schichtdicke, anhand von Messungen mit dem SAXSess-System (siehe Abschnitt 3.4.1) über einen viel größeren Temperaturbereich, erst in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Abbildung 5.9 zeigt Beugungsprofile für drei Temperaturen der Zusammensetzung $x_{C4^*} = 0.00$. Oberhalb der Übergangstemperatur, bei $T = T_{AC} + 1.2$ K in der SmA*-Phase, wird nur ein einziger Beugungsreflex beobachtet. Auch 1.8 K unterhalb des Phasenübergangs in der SmC*-Phase ist nur ein Maximum zu sehen. Allerdings sind direkt am Phasenübergang ($T = T_{AC}$) zwei separate Reflexe sichtbar. Das ist, wie auch schon im vorigen Abschnitt für die Bilder der Flüssigkristallzelle diskutiert, ein direkter Nachweis für die räumliche Koexistenz beider Phasen am Übergang. Der Reflex beim Streuvektor (siehe Gleichung 3.9) $q = 0.1505 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht der SmA*-Phase und der bei $q = 0.1521 \text{ \AA}^{-1}$ der SmC*-Phase. Die Röntgendiffraktogramme der Mischung $x_{C4^*} = 0.30$ in Abbildung 5.10 sehen ähnlich aus. In der SmA*- und der SmC*-Phase ist jeweils nur ein Beugungsreflex sichtbar, wohingegen direkt am Phasenübergang zwei Reflexe beobachtet werden. Der Abstand zwischen diesen ist nun jedoch viel kleiner als bei $x_{C4^*} = 0.00$, sodass sie sich zu einem Doppelreflex überlagern. In Abbildung 5.11 stellt sich die Situation anders dar. Hier ist bei allen drei relativen Temperaturen jeweils nur ein Maximum zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass hier keine Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase vorliegt und es sich deshalb um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Auch die praktisch identische Lage der drei Schichtreflexe spricht für einen solchen kontinuierlichen Übergang ohne sprunghafte Änderung.

Als Ergebnis dieser Synchrotron-Röntgenmessungen bleibt festzuhalten, dass die Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.00$ und $x_{C4^*} = 0.30$ einen Übergang erster Ordnung und die Probe $x_{C4^*} = 1.00$ wahrscheinlich einen Übergang zweiter Ordnung zeigen. Da der Temperaturbereich des Zweiphasengebiets und der Unterschied der Schichtdicke der beiden Phasen bei $T = T_{AC}$ von $x_{C4^*} = 0.00$ bis $x_{C4^*} = 0.30$ abnimmt, wird ein möglicher trikritischer Phasenübergang im Konzentrationsbereich $x_{C4^*} = 0.30$ –1.00 erwartet. Dies wird im nächsten Abschnitt anhand der Analyse elektro-optischer Messungen mit Hilfe der Landau-Theorie näher untersucht.

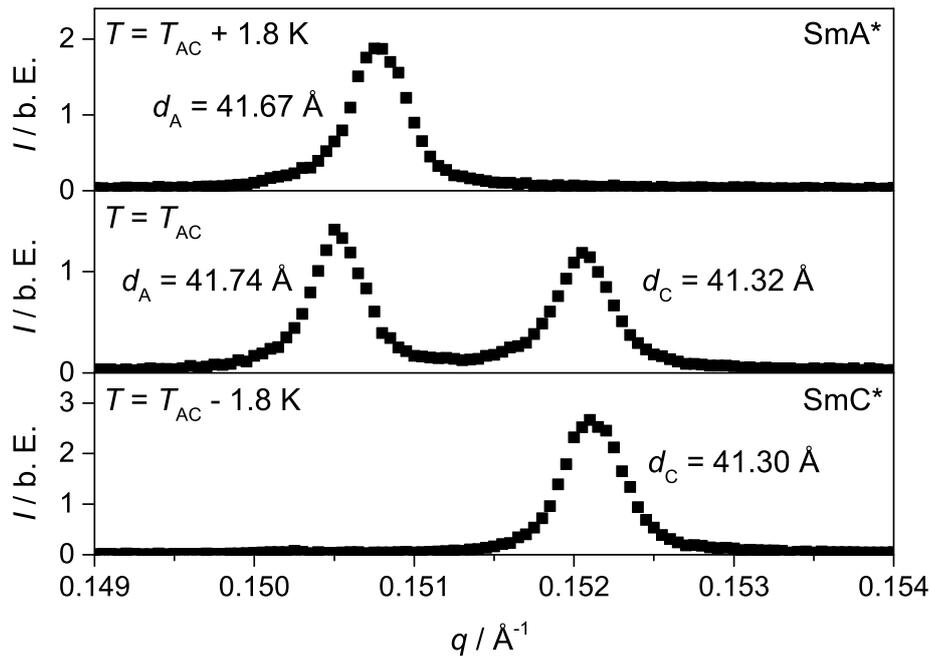


Abbildung 5.9: Hochauflösende Synchrotron-Röntgendiffraktogramme der Probe mit $x_{C4^*} = 0.00$ bei drei Temperaturen. Das gleichzeitige Vorhandensein zweier Peaks am SmA*-SmC*-Phasenübergang ($T = T_{AC}$) ist ein direkter Nachweis für die räumliche Koexistenz beider Phasen. Es handelt sich also um einen Phasenübergang erster Ordnung.

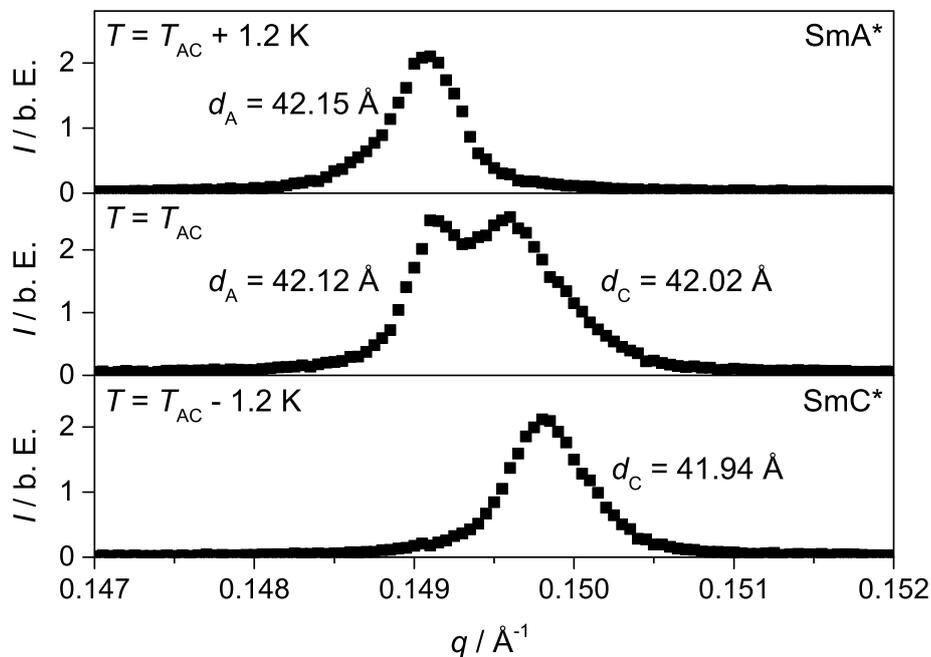


Abbildung 5.10: Hochauflösende Synchrotron-Röntgendiffraktogramme der Mischung $x_{C4^*} = 0.30$ bei drei Temperaturen. Die Koexistenz der SmA*- und SmC*-Phase am Übergang erster Ordnung wird durch das gleichzeitige Auftreten zweier Schichtreflexe bei der Umwandlungstemperatur $T = T_{AC}$ deutlich.

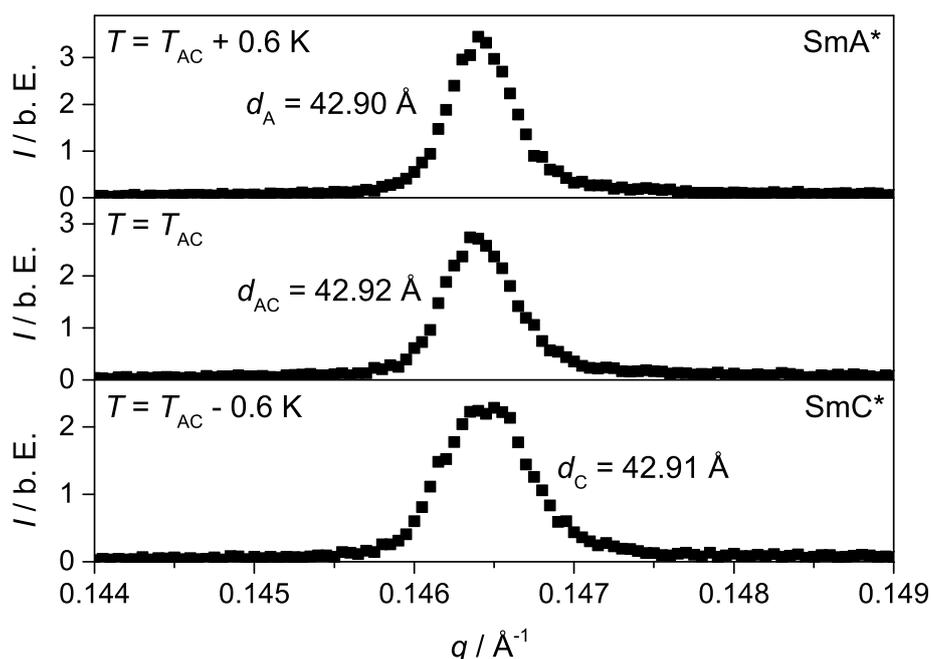


Abbildung 5.11: Hochauflösende Synchrotron-Röntgendiffraktogramme der Komponente $x_{C4^*} = 1.00$ bei drei Temperaturen. Da am Phasenübergang nur ein Schichtreflex sichtbar ist und sich die Lage des Maximums mit der Temperatur kaum ändert, handelt es sich wahrscheinlich um eine Umwandlung zweiter Ordnung.

5.2.3 Analyse elektro-optischer Messungen mit der Landau-Theorie

Die Landau-Theorie ist eine *mean-field*-Theorie, mit welcher sich der SmA*-SmC*-Phasenübergang gut beschreiben lässt (siehe Abschnitt 5.1.2). Um diese Theorie anwenden zu können, werden zunächst sehr exakte, temperaturabhängige Messungen der Polarisation P und des Direktorneigungswinkels θ in der Nähe der Umwandlungstemperatur benötigt. Die Polarisation wurde mit der in Abschnitt 3.3.4 und der Neigungswinkel mit der sehr genauen in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Methode bestimmt. Vor der Messung wurde durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase (mit -0.1 K min^{-1}) bei einer angelegten elektrischen Rechteckspannung von $E_0 = 4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ eine einheitliche Ausrichtung der Substanzen in den Flüssigkristallzellen erhalten. Die Messungen wurden dann im Abkühlen in einem kleinen Temperaturbereich um den Phasenübergang ($-3 \text{ K} \lesssim T - T_{AC} \lesssim +3 \text{ K}$) durchgeführt. Bei jeder dieser Temperaturen wurde zuerst der Neigungswinkel mit einer Rechteckspannung für vier verschiedene elektrischen Feldstärken und anschließend die Polarisation mit einer Dreieckspannung für die gleichen Feldstärken bestimmt, bevor dann zur nächsten Temperatur abgekühlt wurde.

Eine Testmessung an der Mischung $x_{C4^*} = 0.62$ ergab eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Suszeptibilität χ_0 von der elektrischen Feldstärke E_0 , obwohl χ_0 in erster Nä-

herung jeweils für eine Substanz konstant sein sollte. Dieses in Abbildung 5.12 gezeigte unübliche Verhalten beruht wahrscheinlich auf einer Beeinflussung der Orientierung der Flüssigkristalle in den Messzellen durch das elektrische Feld. Dieses Verhalten erschwert die Auswertung, da hierfür die Dielektrizitätskonstante als konstant angenommen wird. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wurde bei elektrischen Feldstärken von $E_0 = 4\text{--}7\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ gemessen, bei denen χ_0 annähernd konstant ist.

Abbildung 5.13 zeigt für vier ausgewählte Mischungen analog zu Abbildung 5.3 die Auftragung der Polarisierung für die vier unterschiedlichen Feldstärken über den Neigungswinkel in Radiant. Die gemessenen Werte für die Polarisierung sind bei allen Zusammensetzungen sehr ähnlich. Für jede Mischung wurden die vier für verschiedene Feldstärken erhaltenen Messpunkte simultan mit Gleichung 5.8 angepasst. Dafür wurde die auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus basierende nichtlineare *Fit*-Funktion der Software *Origin* (OriginLab) verwendet. Aus dieser Anpassung wurden die Suszeptibilität χ_0 , der bilineare Kopplungskoeffizient C sowie der biquadratische Kopplungskoeffizient Ω erhalten. Die aus der Anpassung resultierenden Kurven sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Bei der Zusammensetzung $x_{C4^*} = 0.00$ wurden die als offene Symbole dargestellten Messwerte im Zweiphasengebiet nicht für die Anpassung berücksichtigt.

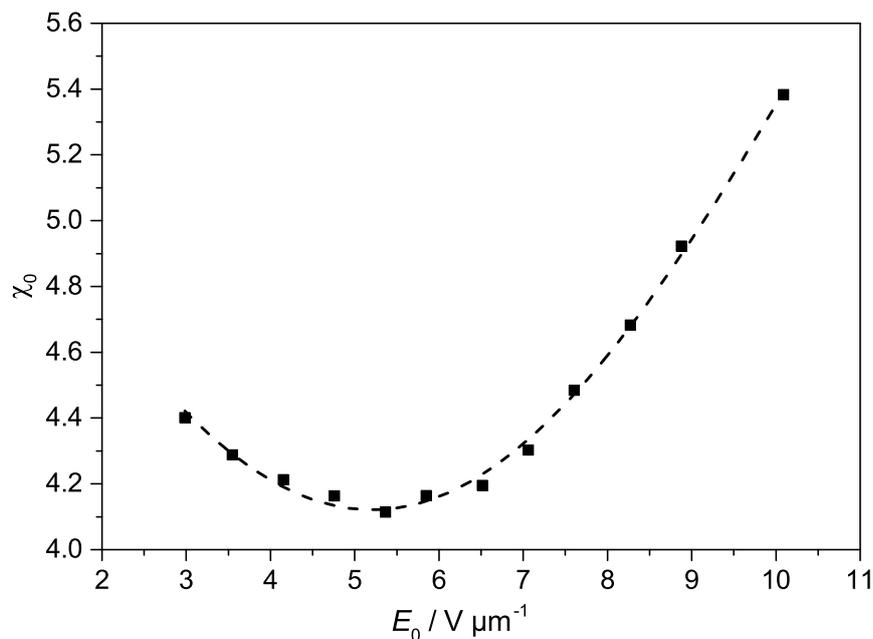


Abbildung 5.12: Auftragung der Suszeptibilität χ_0 gegen die elektrische Feldstärke E_0 für $x_{C4^*} = 0.62$. χ_0 ist nicht konstant, sondern zeigt eine ungewöhnliche Feldabhängigkeit. Die gestrichelte Linie verdeutlicht diesen Verlauf.

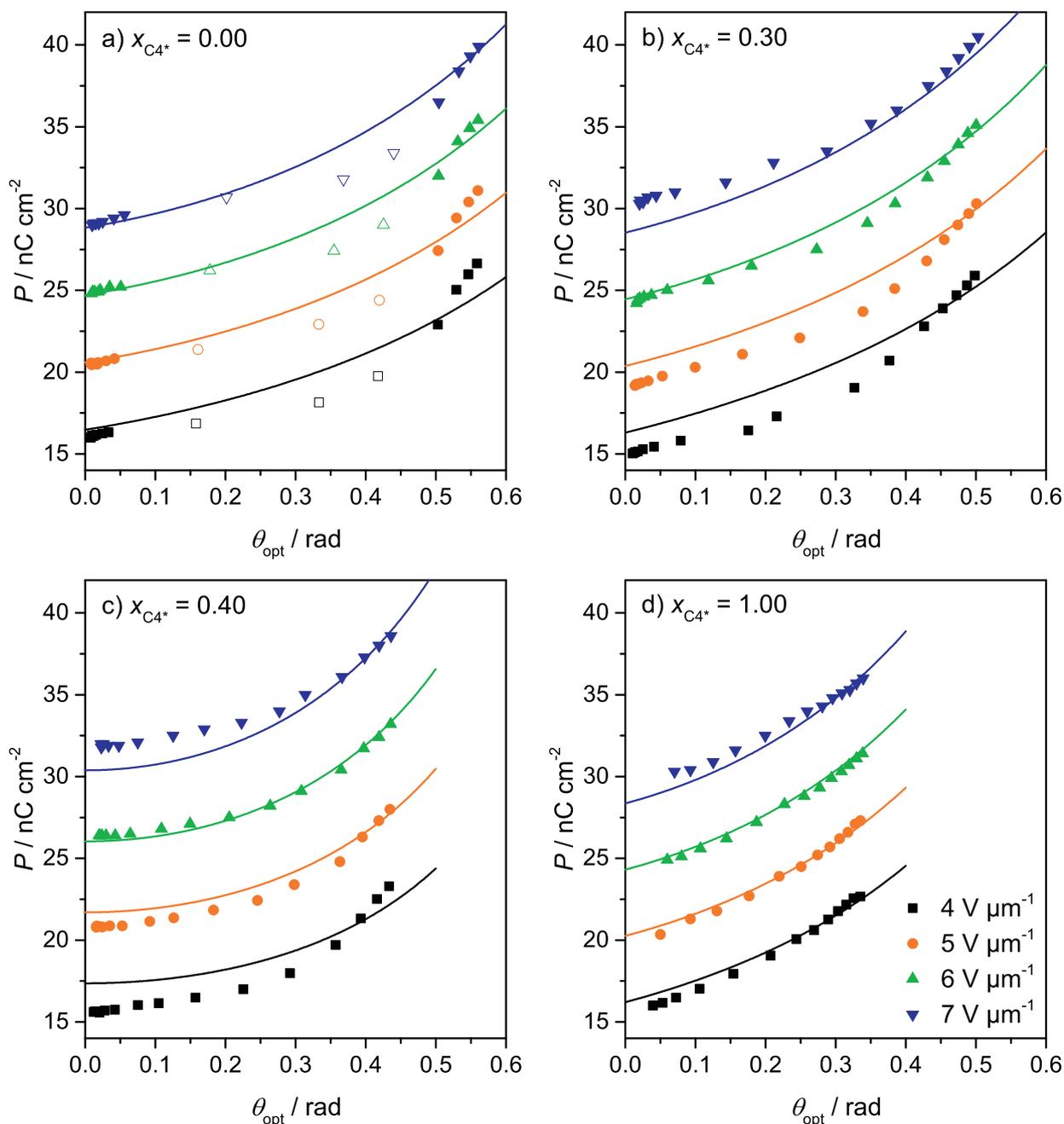


Abbildung 5.13: Auftragung der Polarisation P gegen den optisch gemessenen Direktorneigungswinkel θ_{opt} bei vier verschiedenen Feldstärken E_0 für vier ausgewählte Zusammensetzungen. Die Messdaten im Bereich der Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase (offene Symbole bei a) wurden nicht für die Anpassung berücksichtigt.

Um die restlichen drei Landau-Parameter α , b und c zu erhalten, wurde die Temperatur über den optisch gemessenen Neigungswinkel θ_{opt} aufgetragen. Diese Diagramme sind in Abbildung 5.14 für die gleichen vier Proben zu sehen. Es fällt sofort der unterschiedliche Verlauf der Messpunkte ins Auge. Aus dem kontinuierlichen Verlauf für $x_{\text{C4}^*} = 1.00$ wird mit abnehmendem Anteil des kürzeren Homologen eher ein diskontinu-

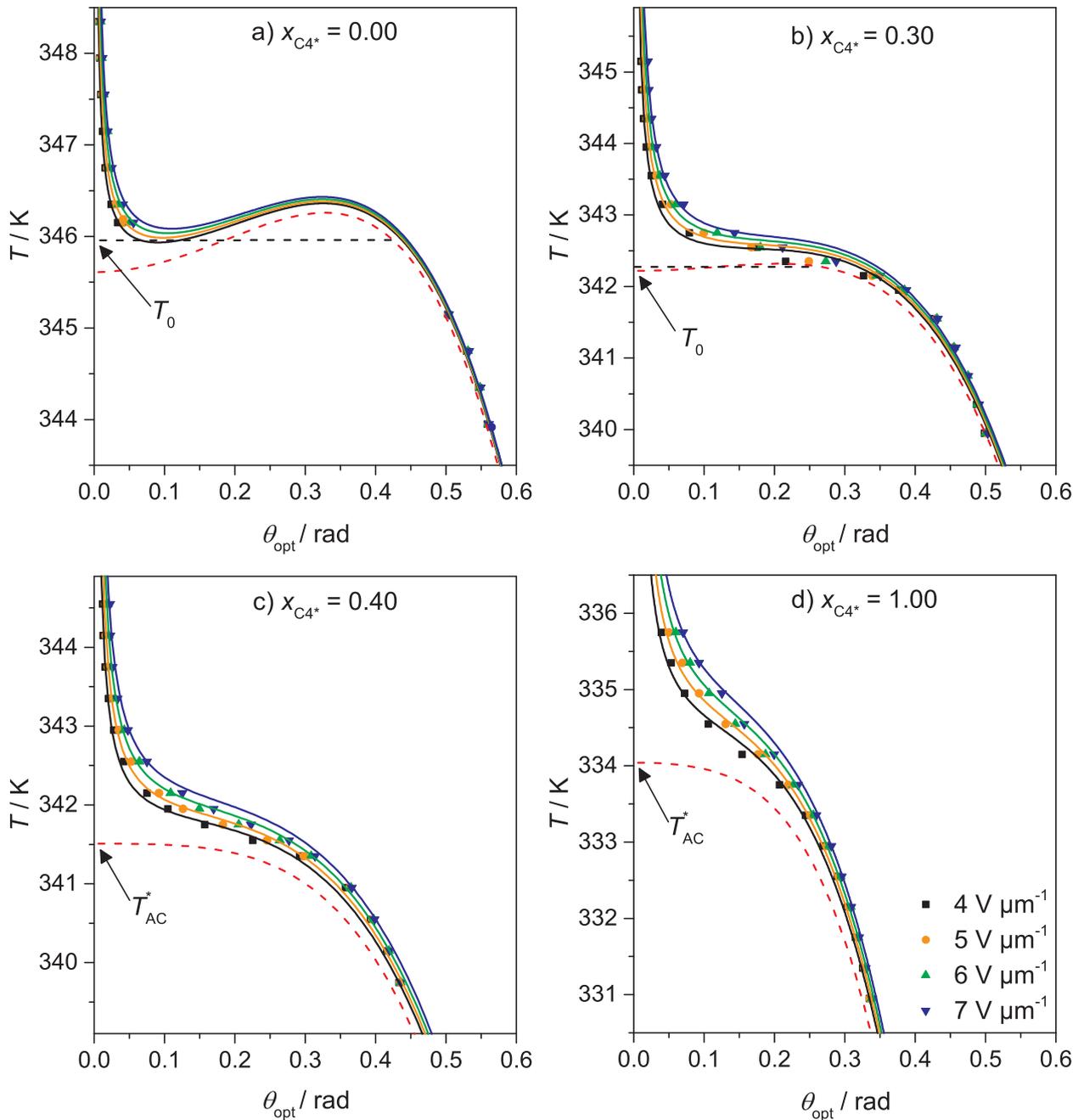


Abbildung 5.14: Auftragung der Temperatur T gegen den optisch bestimmten Direktorneigungswinkel θ_{opt} bei vier verschiedenen Feldstärken E_0 für vier ausgewählte Zusammensetzungen. Die Messdaten im Bereich der Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase bei a) wurden nicht für die Anpassung berücksichtigt und sind deshalb nicht gezeigt. Da die auf $E_0 = 0$ extrapolierten Kurven bei a) und b) einen Wendepunkt aufweisen, wird der Schnittpunkt mit der Temperaturachse mittels einer Hilfskonstruktion bestimmt (Erklärung siehe Text).

ierlicher. Bei $x_{C4^*} = 0.00$ ist schließlich eine sprunghafte Änderung sichtbar. Dies deutet schon rein qualitativ auf einen Übergang von einer Umwandlung zweiter Ordnung zu einer Umwandlung erster Ordnung hin.

Unter Verwendung der in Abbildung 5.13 aus der Auftragung von P gegen θ_{opt} bestimmten Parameter wurden nun die vier für verschiedene Feldstärken erhaltenen Messwerte simultan mit Gleichung 5.11 angepasst. Daraus resultieren dann die Werte für die drei Landau-Koeffizienten α , b und c . Die durchgezogenen Linien repräsentieren wieder das Ergebnis dieser Anpassung und auch hier wurden die Messpunkte im Zweiphasengebiet der Probe $x_{C4^*} = 0.00$ (im Diagramm nicht dargestellt) für den Anpassungsprozess nicht berücksichtigt.

Die gestrichelte rote Linie in dieser Abbildung ist das Ergebnis der Extrapolation auf eine elektrische Feldstärke von Null. Der Schnittpunkt mit der Temperaturachse gibt die Übergangstemperatur T_{AC}^* an. Im Falle der beiden Proben $x_{C4^*} = 0.00$ und $x_{C4^*} = 0.30$ zeigen die Kurven einen Wendepunkt und deshalb liefert diese Extrapolation ein physikalisch unsinniges Ergebnis: mit kleiner werdendem Neigungswinkel nimmt auch die Temperatur ab. Ähnlich der Maxwell-Konstruktion bei van-der-Waals-Gasen wird hier eine horizontale Linie (gestrichelt) so eingezeichnet, dass die von der Kurve mit dieser Linie eingeschlossenen Flächen links und rechts des Schnittpunktes gleich groß sind. Der Schnittpunkt dieser horizontalen Linie mit der Temperaturachse ergibt dann die Umwandlungstemperatur erster Ordnung T_0 .

Eine Übersicht über die aus den zwei Anpassungen erhaltenen Parametern liefert Abbildung 5.15 und Tabelle B.1 in Anhang B. Die drei aus der Auftragung von P gegen θ_{opt} bestimmten Parameter zeigen unterschiedliche Trends: Die generalisierte Suszeptibilität χ_0 weist mit zunehmendem Anteil des kürzeren Homologen eine kleine lineare Abnahme auf (Abbildung 5.15a), der bilineare Kopplungskoeffizient C fluktuiert um einen konstanten Wert (Abbildung 5.15b) und der biquadratische Kopplungskoeffizient Ω nimmt für größere x_{C4^*} quadratisch zu (Abbildung 5.15c). Die Streuung kann teilweise durch die oben erwähnte ungewöhnliche Abhängigkeit der Suszeptibilität χ_0 von der Feldstärke erklärt werden (siehe Abbildung 5.12). Dadurch gelingt die Anpassung besonders bei einem diskontinuierlichen Kurvenverlauf nicht perfekt. Allerdings sind diese Werte gut genug, um bei der Auftragung der Temperatur gegen den Neigungswinkel eine sehr gute Anpassung zu ermöglichen. Der Verlauf der daraus erhaltenen drei Landau-Koeffizienten α , b und c ist in Abbildung 5.15d–f zu sehen. Mit Hilfe dieser Parameter kann die thermodynamische Natur des Phasenübergangs und die Stärke des elektroklinen Effekts beurteilt werden.

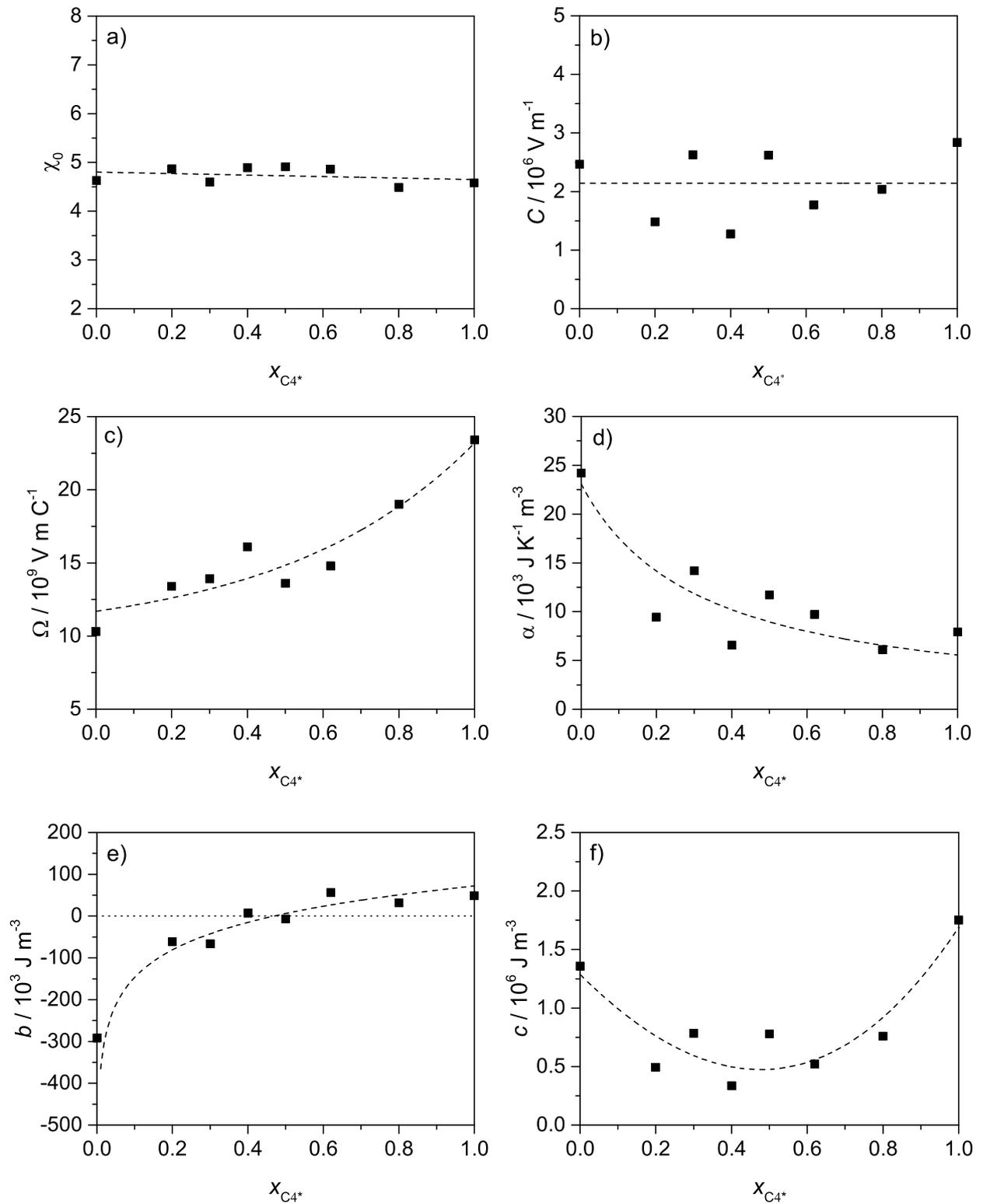


Abbildung 5.15: Übersicht über die sechs bestimmten Landau-Koeffizienten in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung x_{C4^*} . Die gestrichelten Linien verdeutlichen jeweils den Verlauf. e) Der zweite Landau-Koeffizient b zeigt mit zunehmendem x_{C4^*} einen Verlauf von einem Übergang erster Ordnung ($b < 0$) über trikritisches Verhalten bis zu einem Übergang zweiter Ordnung ($b > 0$).

Wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt, enthält das Vorzeichen von b Informationen über die Natur des Phasenübergangs. Negative Werte bedeuten eine Umwandlung erster Ordnung, wohingegen positive Werte für eine Umwandlung zweiter Ordnung stehen. Das Ergebnis der Anpassung bestätigt zunächst die aus den anderen Untersuchungsmethoden erhaltene Information, dass die Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ einen Übergang erster Ordnung aufweist. Diese Aussage kann nun mit dem ermittelten Wert $b = -2.99 \cdot 10^3 \text{ J m}^{-3}$ quantifiziert werden: Im Vergleich zu regulären ferroelektrischen Flüssigkristallen [19,99] ist der Betrag von b um ca. eine Größenordnung kleiner. Dies bedeutet, dass es sich hier um einen Übergang *schwach* erster Ordnung handelt.

Die für größere Molenbrüche weniger negativen Werte von b passen ebenfalls zu der bei den Synchrotron-Messungen gemachten Beobachtung, dass der Unterschied zwischen der smektischen Schichtdicke der SmA*- und der SmC*-Phase mit größerem Anteil der kürzeren Mischungskomponente abnimmt (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Phasenumwandlung verläuft also eher kontinuierlich. Neu ist hingegen die Information, dass die Komponente $x_{C4^*} = 1.00$ einen Übergang zweiter Ordnung besitzt. Dies zeigt der positive Wert unzweifelhaft. Der recht kleine Wert von $b = 49 \cdot 10^3 \text{ J m}^{-3}$ bedeutet indessen, dass es sich um eine Umwandlung nahe des trikritischen Verhaltens handelt. Anhand des Verlaufs der Werte für b kann nun auch die Zusammensetzung der trikritischen Mischung abgeschätzt werden. Dabei dient die eingezeichnete gestrichelte Linie der optischen Führung. Demnach ist trikritisches Verhalten bei $x_{C4^*} \approx 0.45$ zu erwarten.

Die Stärke des elektroklinen Effekts (siehe Abschnitt 1.2) kann anhand des elektroklinen Koeffizienten e_C diskutiert werden. Dieser hängt nach Gleichung 1.13 von den drei Parametern χ_0 , C und α ab:

$$e_C \sim \frac{\chi_0 C}{\alpha}. \quad (5.15)$$

In Abbildung 5.16 ist der Quotient $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ über die Mischungszusammensetzung x_{C4^*} aufgetragen. Es ist mit zunehmendem Molenbruch x_{C4^*} ein ungefähr linearer Anstieg von $\frac{\chi_0 C}{\alpha} = 480 \text{ K m}^2 \text{ C}^{-1}$ bis $\frac{\chi_0 C}{\alpha} = 1600 \text{ K m}^2 \text{ C}^{-1}$ mit einem Ausreißer bei $x_{C4^*} = 0.62$ zu erkennen. Die eingezeichnete gestrichelte Linie veranschaulicht diesen Verlauf. Der elektrokline Effekt nimmt also kontinuierlich von einem Übergang erster Ordnung über den trikritischen Übergang bis hin zu einer Umwandlung zweiter Ordnung zu. Eine solche Tendenz ist beim Vergleich der Landau-Potentiale in Abbildung 5.2 naheliegend: der elektrokline Effekt sollte vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen SmA*-SmC*-Phasenübergang hin zunehmen.

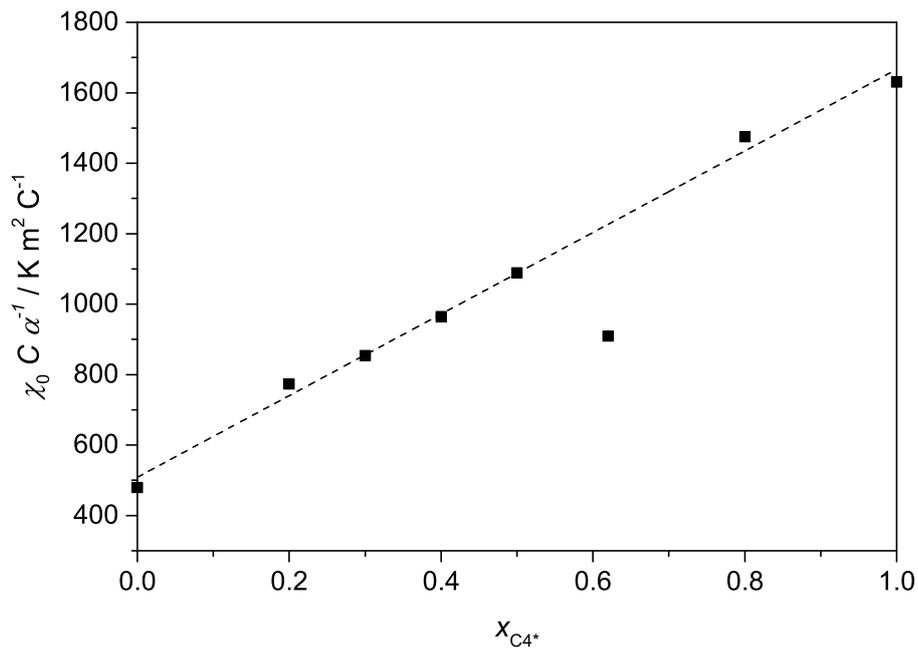


Abbildung 5.16: Auftragung des Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ für verschiedene Mischungszusammensetzungen. Der elektrokline Effekt nimmt also vom Übergang erster Ordnung über den trikritischen Punkt bis hin zur Umwandlung zweiter Ordnung zu, mit einem Ausreißer bei $x_{C4^*} = 0.62$. Die gestrichelte Linie veranschaulicht den Verlauf.

Aber selbst die Komponente $x_{C4^*} = 1.00$ mit einer Umwandlung zweiter Ordnung weist einen relativ kleinen Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ auf. Die zum Vergleich in Tabelle 5.2 aufgeführten Mischungen besitzen einen ähnlichen oder knapp doppelt so großen Wert (**FLC10288** und **R-KCHM211**). Dagegen ist dieser Quotient bei den chiralen Reinsubstanzen mindestens dreimal so groß und der ‚gigantische‘ Wert von **W415** beträgt mit $\frac{\chi_0 C}{\alpha} = 180000 K m^2 C^{-1}$ [53] sogar mehr als das Hundertfache.

Um die Ursache für die im Vergleich niedrigen Werte der hier untersuchten Mischungen zu verstehen, müssen die jeweiligen Parameter der verschiedenen Substanzen verglichen werden. Die generalisierten Suszeptibilitäten χ_0 sind bei den Vergleichssubstanzen ungefähr um die Hälfte größer, was zu einem entsprechend größeren Verhältnis $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ führt, und die ersten Landau-Koeffizienten α sind sogar etwas größer, was hingegen kleinere Quotienten zur Folge hat. Dahingegen weist C mehr als zehnmals so große Werte wie beim hier untersuchten System auf. Im Vergleich mit **W415** ist der Unterschied in α vernachlässigbar. Für diese Substanz wurden χ_0 und C nicht separat bestimmt. Dennoch kann geschlussfolgert werden, dass sich die kleineren Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ der hier untersuchten Mischungen sowie der beiden Mischungen aus Literatur [99] vor allem mit den deutlich kleineren bilinearen Kopplungskoeffizienten C erklären lassen. Dies ist nicht verwun-

Tabelle 5.2: Vergleich der generalisierten Suszeptibilität χ_0 , des bilinearen Kopplungskoeffizienten C , des ersten Landau-Koeffizienten α und des daraus berechneten Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ für drei exemplarische Zusammensetzungen des untersuchten Mischungssystems und zwei ferroelektrische Mischungen (**FLC10288** und **R-KCHM211**) sowie fünf ferroelektrische Reinsubstanzen aus der Literatur. Die Reinsubstanzen weisen größere Werte für C und deshalb auch größere Werte für $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ auf. Für **W415** wurden χ_0 und C nicht getrennt voneinander bestimmt ($\chi_0 C = 1.23 \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1}$).

Substanz	χ_0	$C / 10^6 \text{ V m}^{-1}$	$\alpha / 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$\frac{\chi_0 C}{\alpha} / \text{K m}^2 \text{ C}^{-1}$
$x_{C4^*} = 0.00$	4.6	2.5	24	480
$x_{C4^*} = 0.50$	4.9	2.6	11.7	1100
$x_{C4^*} = 1.00$	4.6	2.8	7.9	1600
FLC10288 [99]	3.01	14.1	36.7	1160
R-KCHM211 [99]	6.42	8.12	16.9	3080
(R)-AS661 [99]	5.37	29.87	21.0	7640
W316 [19]	8.1	69	70	8000
12O3'FB2,5-FPTFM5O1 [99]	7.39	26.5	20.2	9690
HELC [99]	11.07	50.17	25.9	21400
W415 [53]	-	-	6.84	180000

derlich, da C von der Chiralität abhängt und proportional zum Enantiomerenüberschuss zunimmt [100]. Der Quotient kann eventuell durch die Wahl eines besseren Dotierstoffes noch erhöht werden, aber aufgrund dieses Zusammenhangs ist es verständlich, dass die *chiral dotierten* Mischungen kleinere bilineare Kopplungskoeffizienten als die *chiralen Reinsubstanzen* aufweisen.

W415 zeichnet sich neben einem großen elektroklinen Effekt auch durch dessen ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit aus. Das temperaturabhängige Verhalten des elektroklinen Effekts des hier untersuchten Mischungssystems wird in Abschnitt 5.4 noch genauer diskutiert.

Nachdem nun alle sechs Parameter aus diesen zwei Anpassungsprozessen bestimmt wurden, kann das Landau-Potential in Abhängigkeit von verschiedenen äußeren Bedin-

gungen, z. B. Änderung der Temperatur oder Änderung des elektrischen Feldes, visualisiert werden. Dazu wird Gleichung 5.6 umgeformt zu:

$$g - g_0 = \frac{1}{2}\alpha (T - T_{AC}) \theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - \frac{1}{2} \frac{(C\theta + E)^2}{\varepsilon_0\lambda_0 - \Omega\theta^2} = 0. \quad (5.16)$$

Damit können die Konsequenzen der unterschiedlichen thermodynamischen Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs auf das thermodynamische Potential $g - g_0$ detailliert analysiert werden. Was in Abbildung 5.2 schematisch gezeigt wurde, kann nun anhand der tatsächlichen Messwerte für die untersuchten Mischungen quantifiziert werden.

Abbildung 5.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Landau-Potentials für drei ausgewählte Molenbrüche. Für den Phasenübergang erster Ordnung der Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ stellt sich das wie folgt dar (Abbildung 5.17a): In der SmA*-Phase bei Temperaturen oberhalb T_0 hat das Potential ein einziges Minimum bei $\theta = 0$. Gleichzeitig sind aber auch noch zwei Schultern sichtbar, welche auf eine instabile SmC*-Phase hindeuten. In der Nähe der Umwandlung werden aus den zwei bei $\pm\theta \neq 0$ beobachteten Schultern zwei Minima, welche für die Möglichkeit des Überhitzens der SmC*-Phase in den SmA*-Phasenbereich stehen. Direkt am Phasenübergang ($T = T_0$) besitzt das Potential dann *drei* energetisch äquivalente Minima bei $\theta = 0$ und $\pm\theta = 0.45$. Es handelt sich also um eine Koexistenz der SmA*-Phase, mit $\theta = 0$, und der SmC*-Phase, durch $\pm\theta = 0.45$ charakterisiert. Alle drei Minima bleiben zunächst auch in der SmC*-Phase, also für $T < T_0$, erhalten. Allerdings sind dann die Potentialminima der SmC*-Phase viel tiefer als das der SmA*-Phase, welches die Möglichkeit des Unterkühlens der SmA*-Phase in den SmC*-Phasenbereich erklärt.

Im Vergleich dazu weist das Landau-Potential der Komponente $x_{C4^*} = 1.00$, welche einen Übergang zweiter Ordnung besitzt, einige Unterschiede auf (Abbildung 5.17c). Bei Temperaturen über der kritischen Temperatur T_{AC}^* tritt auch nur ein Minimum auf, hier sind aber keine Schultern zu beobachten. Dieses Minimum verbreitert sich stark bei Annäherung an den Phasenübergang. Für $T < T_{AC}^*$ sind schließlich zwei Minima bei $\pm\theta = 0.30$ zu sehen, welche für die zwei möglichen Neigungsrichtungen des Direktors stehen. Wie bei Phasenumwandlungen zweiter Ordnung typisch, tritt hier keine Metastabilität der SmA*-Phase auf.

Das Potential der Mischung $x_{C4^*} = 0.40$ nahe der trikritischen Umwandlung ist in Abbildung 5.17b dargestellt. Es sieht ähnlich wie beim Übergang zweiter Ordnung aus. Bei $T = T_{AC}^*$ tritt ebenfalls ein Minimum ohne Schultern auf, das sich in der Nähe des Phasenübergangs stark verbreitert. Temperaturen unterhalb T_{AC}^* sind dann wieder durch das

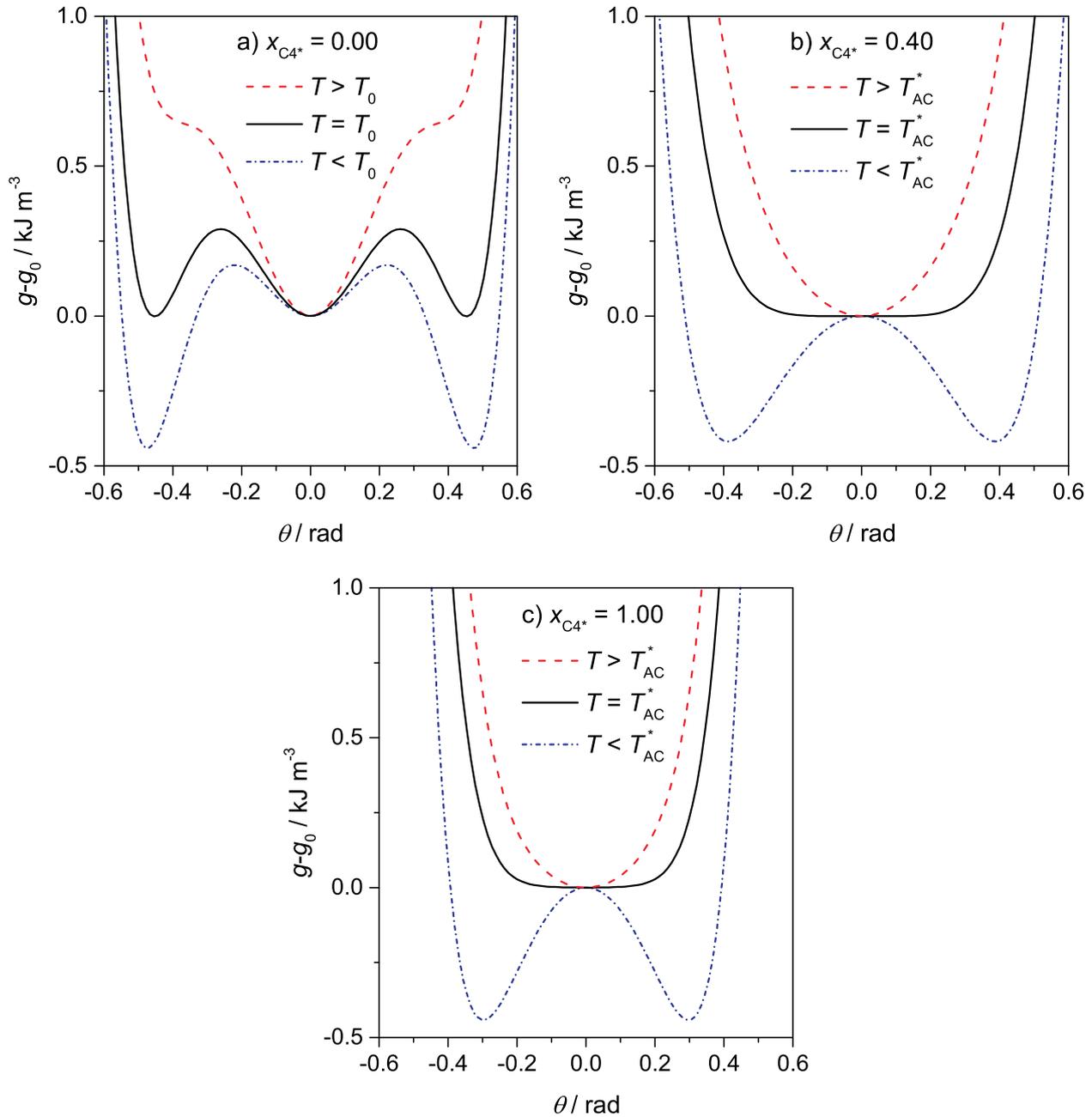


Abbildung 5.17: Mit Gleichung 5.16 exemplarisch berechnete Landau-Potentiale $g - g_0$ für drei Zusammensetzungen: a) zeigt das Potential der Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ mit einem Übergang erster Ordnung, in b) ist das Potential nahe des trikritischen Übergangs zu sehen ($x_{C4^*} = 0.40$), während c) ein Beispiel für die Umwandlung zweiter Ordnung ist ($x_{C4^*} = 1.00$).

Auftreten von zwei Minima charakterisiert. Verglichen mit dem Übergang zweiter Ordnung ist das Potentialminimum hier am Phasenübergang deutlich breiter. Die Umwandlung verläuft also immer noch kontinuierlich, ist aber nun mit einer stärkeren Änderung des Neigungswinkels verbunden.

Der Vergleich dieser drei Landau-Potentiale illustriert nochmals den fundamentalen Unterschied zwischen SmA*-SmC*-Phasenübergängen unterschiedlicher Ordnung. Beim Abkühlen einer Substanz, welche einen Übergang erster Ordnung aufweist, muss der Direktorneigungswinkel (oder allgemein der Ordnungsparameter) eine Potentialbarriere überwinden, um vom Wert in der SmA*-Phase ($\theta = 0$) zu der Situation in der SmC*-Phase ($\pm\theta \neq 0$) übergehen zu können. Dies führt zu einer Diskontinuität im Neigungswinkel. Im Gegensatz dazu ist eine Umwandlung zweiter Ordnung durch einen gleichmäßigen Übergang von einem einzigen Minimum zu zwei Potentialminima charakterisiert, was zu einer kontinuierlichen Änderung des Neigungswinkels führt. Dieses Verhalten folgt aus der Änderung der Symmetrie zwischen der Phase bei hoher und der bei tiefer Temperatur. Der trikritische Übergang unterscheidet sich von der Umwandlung zweiter Ordnung durch ein breiteres Potentialminimum am Übergang. Dies reflektiert den immer noch kontinuierlichen Übergang, der nun mit einer deutlich größeren Steigung einhergeht.

Nachdem in diesem Abschnitt nachgewiesen wurde, dass dieses System es ermöglicht, Mischungen mit einem SmA*-SmC*-Phasenübergang erster Ordnung über trikritisches Verhalten bis hin zu einem Übergang zweiter Ordnung zu untersuchen, wird im folgenden Abschnitt der ‚de Vries‘-Charakter dieser Mischungen untersucht.

5.3 Untersuchung des ‚de Vries‘-Charakters

Das ‚de Vries‘-Verhalten beschreibt einen SmA*-SmC*-Phasenübergang mit einer Schichtschumpfung, die deutlich kleiner ist, als von der Größe des Direktorneigungswinkel erwartet wird (siehe Abschnitt 1.3). Um den Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Natur des Phasenübergangs und dem ‚de Vries‘-Charakter zu untersuchen, wurde zunächst die smektische Schichtdicke in Abhängigkeit der Temperatur mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. Dazu wurde das SAXSess-System verwendet (siehe Abschnitt 3.4.1), welches eine sehr gute Temperaturauflösung ermöglicht. Für den Vergleich der Schichtschumpfungen verschiedener Mischungen bietet sich die Auftragung, auf die Schichtdicke am SmA*-SmC*-Phasenübergang normierter, relativer Schichtdicken d/d_{AC} an. Dies ist in Abbildung 5.18 für sechs Mischungen zu sehen. Alle Zusammensetzungen zeigen eine ähnliche Kurvenform. Beim Abkühlen aus der SmA*-Phase ist eine starke Expansion der Schichtdicke zum Übergang hin zu beobachten. Weiteres Abkühlen führt zunächst zu einer kleinen Schichtschumpfung, bevor dann d/d_{AC} wieder zunimmt.

Es fällt auf, dass *alle* Zusammensetzungen eine sehr kleine maximale Schichtschumpfung (siehe Gleichung 1.6) $S_{\max} \approx 1\%$ aufweisen. Dies spricht dafür, dass *alle* Mischungen einen ausgeprägten ‚de Vries‘-Charakter besitzen. Die unterschiedliche Ordnung des Phasenübergangs der Mischungen äußert sich in den verschiedenen Steigungen der Kurven am Übergang. Die Komponente $x_{C4^*} = 1.00$ zeigt die kleinste Schichtschumpfung und eine sehr flache Steigung. Sowohl Schichtschumpfung als auch Steigung nehmen mit größerem Anteil des kurzen Homologen zu. Im Gegensatz zu den Synchrotron-Messungen in Abschnitt 5.2.2 können mit dem SAXSess-System keine Bereiche mit Koexistenz beider Phasen beobachtet werden, da die Auflösung in q nicht ausreicht, um die beiden Reflexe nebeneinander auflösen zu können. Anhand dieser Röntgenmessungen würde man also vermuten, dass der ‚de Vries‘-Charakter für größere x_{C4^*} , d. h. vom Übergang erster Ordnung hin zum Übergang zweiter Ordnung, abnimmt.

Allerdings muss zur Beurteilung des ‚de Vries‘-Verhaltens auch der Direktorneigungswinkel θ berücksichtigt werden. Dieser Neigungswinkel wurde mit dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen automatisierten Messaufbau temperaturabhängig bestimmt. Die mit einem elektrischen Feld von $E_0 = 1.25 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ erhaltenen Messdaten von θ_{opt} sind in Abbildung 5.19 für sieben Zusammensetzungen zu sehen. Mit zunehmendem Anteil des kürzeren Homologen nimmt der Sättigungswert des Neigungswinkels ab. Gleichzeitig wird der Übergang kontinuierlich und die Steigung der Kurven bei der Umwandlung wird flacher.

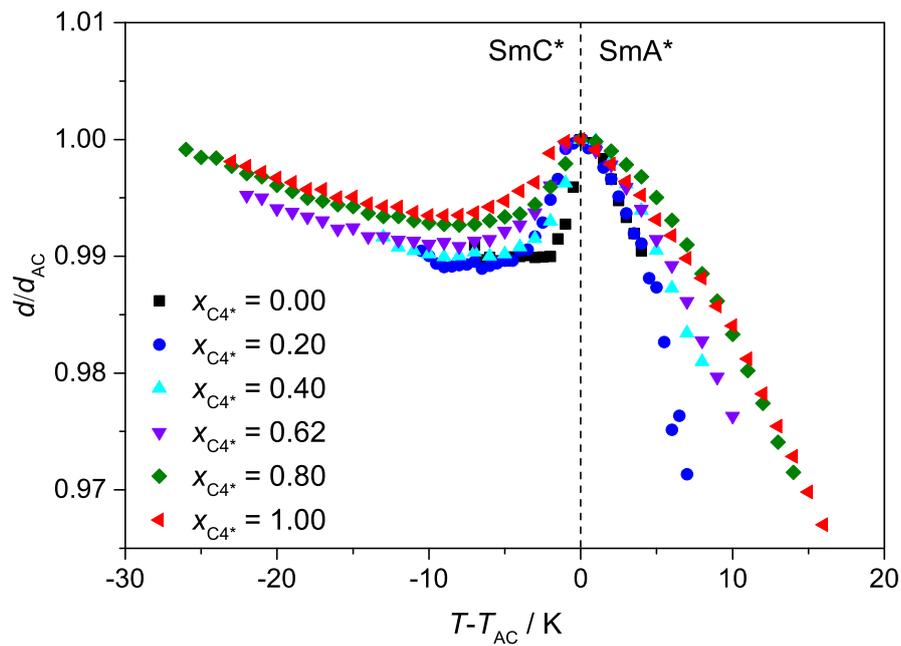


Abbildung 5.18: Auftragung der normierten Schichtdicke d/d_{AC} über der relativen Temperatur $T - T_{AC}$. Alle Mischungen weisen eine maximale Schichtschumpfung $S_{\max} \lesssim 1\%$ auf.

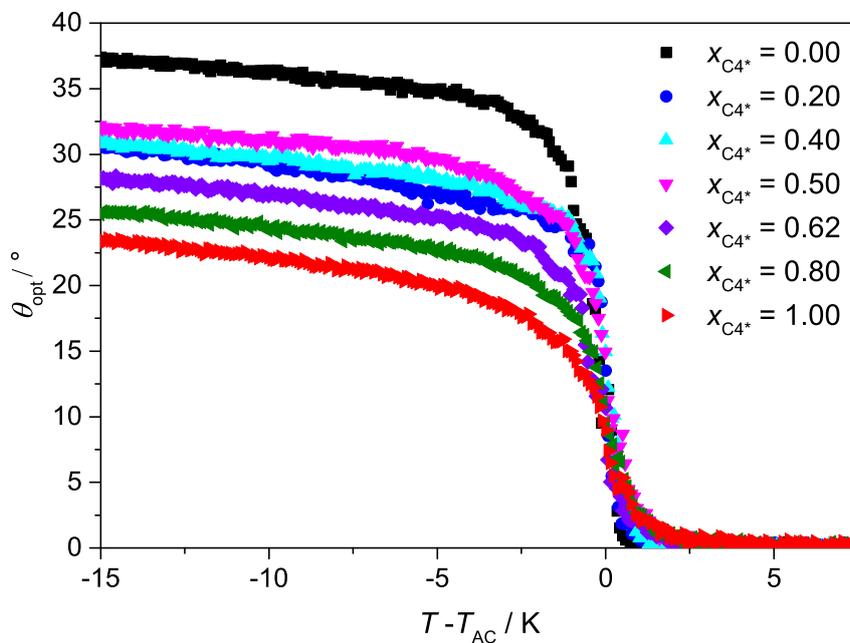


Abbildung 5.19: Auftragung des optisch gemessenen Direktoraneigungswinkels θ_{opt} in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$. Da die SmC*-Phase teilweise stark unterkühlt, konnte θ_{opt} in einem breiteren Temperaturbereich bestimmt werden.

Beide Größen, der Direktorneigungswinkel und die maximale Schichtschumpfung, nehmen demnach für größere x_{C4^*} ab. Zur Bewertung des ‚de Vries‘-Charakters wird deshalb eine Maßzahl R verwendet (siehe Gleichung 1.8), welche das Verhältnis beider Größen berücksichtigt. Die maximale Schichtschumpfung S_{\max} , der optisch bestimmte Direktorneigungswinkel θ_{opt} und R sind für die Temperatur, bei der die Schichtschumpfung maximal wird, in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ weist mit $R = 0.23$ den kleinsten Wert der Maßzahl auf. Dagegen zeigen die übrigen Zusammensetzungen von $x_{C4^*} = 0.20$ bis $x_{C4^*} = 1.00$ Werte von $R \approx 0.30$. Da die besten ‚de Vries‘-Substanzen Maßzahlen von $R \approx 0.20$ aufweisen [31, 50, 59], besitzt die Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ also einen extrem hohen ‚de Vries‘-Charakter. Aber auch die anderen Zusammensetzungen können als sehr gute ‚de Vries‘-Substanzen bezeichnet werden.

Die Maßzahl R nimmt zwar von $x_{C4^*} = 0.00$ zu den anderen Zusammensetzungen hin zu, aber da kein kontinuierlicher Anstieg zu beobachten ist, kann keine eindeutige Abhängigkeit des ‚de Vries‘-Charakters von der Ordnung des SmA*-SmC*-Phasenübergangs festgestellt werden. Im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme von Adriaan de Vries, dass dieses besondere Verhalten nur bei einem Phasenübergang erster Ordnung möglich sei, lassen diese Ergebnisse allenfalls den Schluss zu, dass es bei einem Übergang erster Ordnung ein wenig stärker ausgeprägt ist. Es bleibt aber festzuhalten, dass *alle* untersuchten Zusammensetzungen, *unabhängig* von der thermodynamischen Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs, eine sehr kleine maximale Schichtschumpfung $S_{\max} \lesssim 1\%$ und eine sehr kleine Maßzahl $R = 0.23\text{--}0.31$ aufweisen, was für einen hohen ‚de Vries‘-Charakter spricht.

Tabelle 5.3: Vergleich der maximalen Schichtschumpfung S_{\max} und der Maßzahl R für sechs verschiedene Mischungen, berechnet aus der Schichtdicke am SmA*-SmC*-Phasenübergang d_{AC} und sowohl der Schichtdicke in der SmC-Phase d_C als auch dem Direktorneigungswinkel θ_{opt} für die relative Temperatur $T - T_{AC}$, bei der jeweils die größte Schichtschumpfung auftritt.

x_{C4^*}	$T - T_{AC} / \text{K}$	$d_{AC} / \text{Å}$	$d_C / \text{Å}$	$S_{\max} / \%$	$\theta_{\text{opt}} / ^\circ$	R
0.00	-5.5	40.2	39.8	1.04	34.9	0.23
0.20	-6.5	40.1	39.7	1.11	27.9	0.31
0.40	-8.0	40.6	40.2	1.00	29.0	0.28
0.62	-8.0	40.1	39.7	0.91	26.3	0.30
0.80	-8.0	40.3	40.0	0.73	23.7	0.29
1.00	-10.0	41.4	41.1	0.65	22.1	0.30

Nachdem damit gezeigt wurde, dass dieses System die Untersuchung eines trikritischen SmA*-SmC*-Phasenübergangs mit ,de Vries'-Verhalten ermöglicht, wird im nächsten Abschnitt das Verhalten des elektroklinen Effekts genauer betrachtet. Dabei wird das für die hier untersuchten Mischungen beobachtete Verhalten mit den außergewöhnlichen Eigenschaften von **W415** (siehe Abschnitt 1.3) verglichen.

5.4 Das Verhalten des elektroklinen Effekts

Die Stärke des elektroklinen Effekts (siehe Abschnitt 1.2) wurde bereits in Abschnitt 5.2.3 anhand von Werten des Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ diskutiert. Als Ergebnis wurde erhalten, dass der elektrokline Effekt mit größer werdendem Molenbruch x_{C4^*} vom Übergang erster Ordnung bis hin zur Umwandlung zweiter Ordnung zunimmt. Um den temperaturabhängigen Verlauf zu visualisieren, wird zunächst mit Hilfe von Gleichung 5.13 aus den in Abschnitt 5.2.3 ermittelten Parametern der Direktorneigungswinkel ohne Feld θ_0 berechnet (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 5.14). Anschließend kann durch Einsetzen in Gleichung 5.14 der durch das elektrische Feld induzierte Neigungswinkel $\delta\theta$ bestimmt werden. Der so berechnete elektrokline Effekt ist in Abbildung 5.20 für vier ausgewählte Mischungen für die vier verwendeten elektrischen Feldstärken in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bei der Mischung $x_{C4^*} = 0.00$ wurden die Werte im Bereich der Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase für die Anpassung nicht berücksichtigt (offene Symbole in Abbildung 5.20a).

Der induzierte Neigungswinkel $\delta\theta$ divergiert bei der Temperatur der SmA*-SmC*-Phasenumwandlung. Deshalb wird zum Vergleich der Stärke des elektroklinen Effekts die Temperatur 1 K oberhalb des Phasenübergangs gewählt. Die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Werte bestätigen die in Abbildung 5.16 gemachte Beobachtung, dass der elektrokline Effekt mit größer werdendem Molenbruch vom Übergang erster Ordnung bis zum Übergang zweiter Ordnung zunimmt.

Tabelle 5.4: Vergleich des induzierten Neigungswinkels $\delta\theta$ für vier ausgewählte Mischungen 1 K oberhalb der aus der Anpassung erhaltenen Phasenübergangstemperatur T_{AC}^* .

x_{C4^*}	T_{AC}^* / K	$\delta\theta / ^\circ$
0.00	345.5	1.6
0.40	341.5	4.3
0.50	340.7	4.4
1.00	334.0	7.1

Für eine mögliche Anwendung zur Detektion des Enantiomerenüberschusses, wie für **W415** von der Arbeitsgruppe um David M. Walba gezeigt (siehe Abschnitt 1.3.2, [56]), wird allerdings ein nahezu temperaturunabhängiger elektrokliner Effekt benötigt. Von den in Abbildung 5.20 präsentierten Mischungen, kommt die Mischung $x_{C4^*} = 1.00$ dem

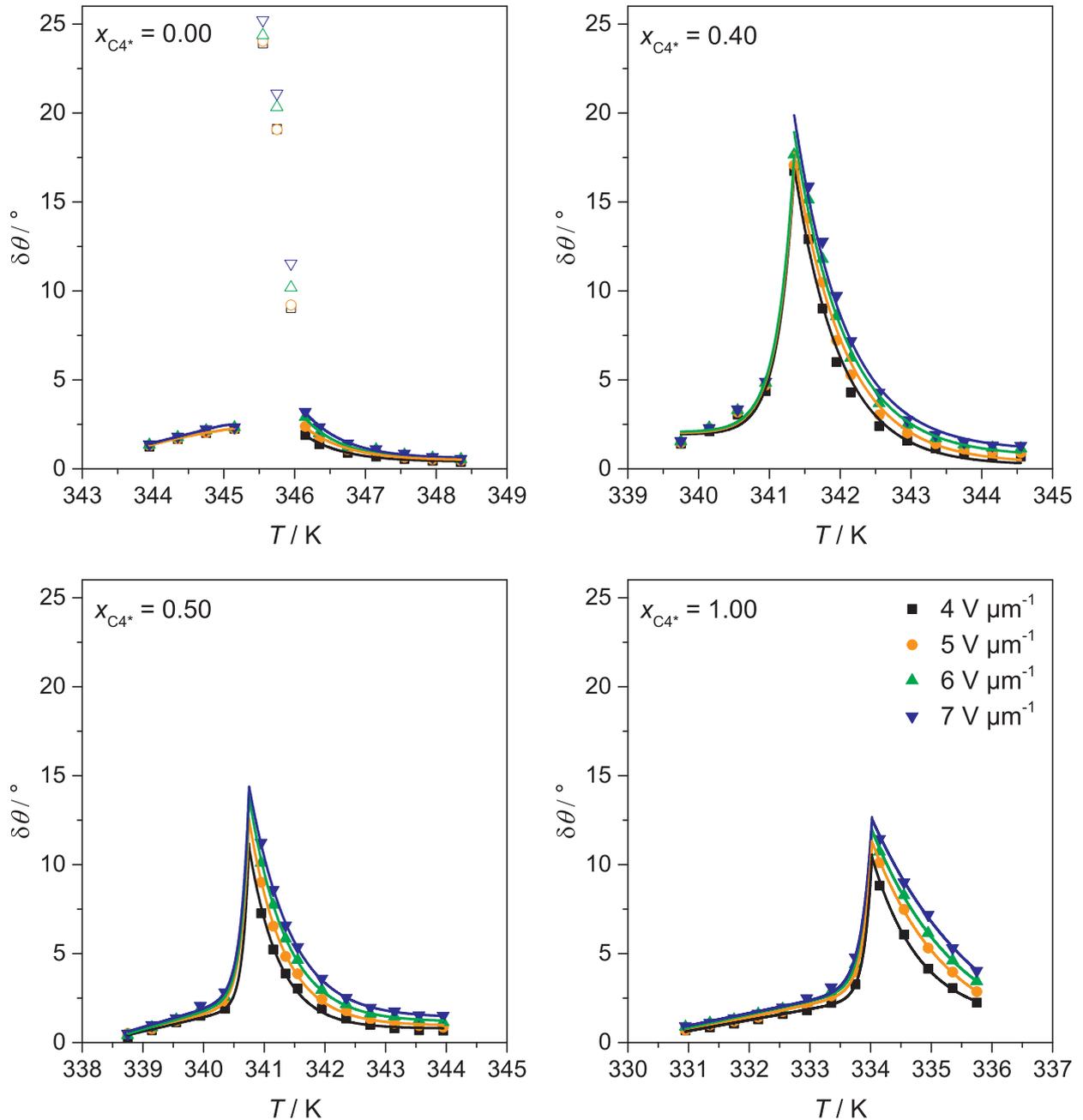


Abbildung 5.20: Vergleich des mit Gleichung 5.14 berechneten induzierten Direktorneigungswinkels $\delta\theta$ in der Nähe des SmA*-SmC*-Phasenübergangs für vier ausgewählte Zusammensetzungen. Mit zunehmendem Anteil des kürzeren Homologen wird $\delta\theta$ in der SmA*-Phase größer und der Anstieg verläuft flacher. a) Bei der Probe mit $x_{C4^*} = 0.00$ wurden die offenen Symbole, welche im Bereich der Koexistenz beider Phasen liegen, nicht berücksichtigt.

am nächsten. Hier verläuft die Abnahme von $\delta\theta$ in der SmA*-Phase zu höheren Temperaturen hin weit weniger steil, als für die Mischungen $x_{C4^*} = 0.40$ und $x_{C4^*} = 0.50$. Es ist jedoch nicht die außergewöhnliche *konkave* Krümmung wie bei **W415** zu sehen.

Dies lässt sich mit der unterschiedlich großen Spontanpolarisation erklären [25]. In Abbildung 5.21 ist das Verhalten des Direktorneigungswinkels θ bei einem SmA*-SmC*-Phasenübergang erster Ordnung in Abhängigkeit des elektrischen Feldes E veranschaulicht. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes ($E = 0$) kann am Phasenübergang T_0 eine sprunghafte Änderung des Neigungswinkels ($\Delta_{tr}\theta$) beobachtet werden. Durch das Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes ($E < E_c$) wird wegen des elektroklinen Effekts ein zusätzlicher Neigungswinkel induziert. Dieser ist auf der Seite der SmA*-Phase größer als auf Seiten der SmC*-Phase und deshalb wird der Sprung $\Delta_{tr}\theta$ kleiner und verschiebt sich zu höheren Temperaturen [57]. Bei einer kritischen Feldstärke $E = E_c$ verschwindet die Unstetigkeit und die Kurve zeigt bei der Übergangstemperatur T_c einen Wendepunkt [101]. Ein weiteres Erhöhen der Feldstärke ($E > E_c$) führt zu *überkritischem* Verhalten. Da in diesem Fall der Wendepunkt zu Temperaturen oberhalb von T_c verschoben wird, zeigen die Kurven des Neigungswinkels auch bei Temperaturen in der SmA*-Phase eine konkave Krümmung.

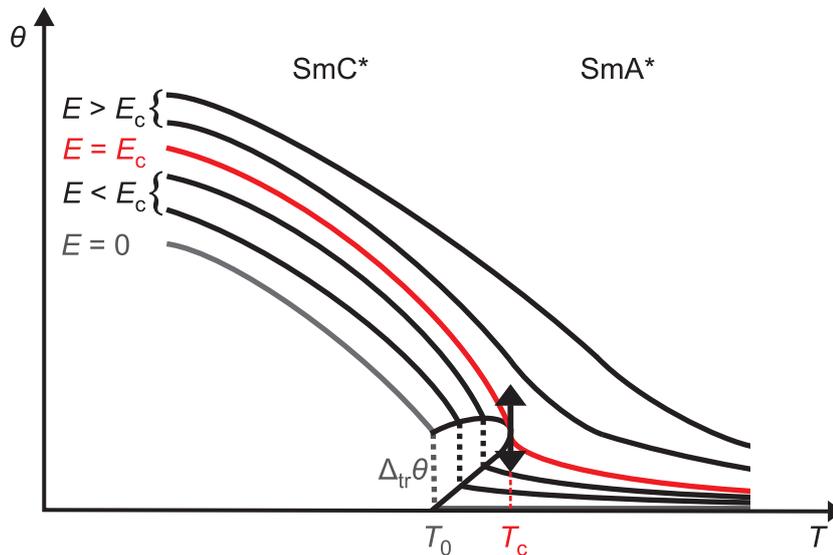


Abbildung 5.21: Temperaturabhängiges Verhalten des Direktorneigungswinkels θ eines SmA*-SmC*-Phasenübergangs erster Ordnung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke E . Erläuterung siehe Text. Nach [25].

Die Substanz **W415**, welche einen Phasenübergang schwach erster Ordnung nahe des trikritischen Verhaltens zeigt, weist 5 K unterhalb der SmA*-SmC*-Phasenübergangstemperatur mit $P_s \approx 170 \text{ nC cm}^{-2}$ eine sehr große Spontanpolarisation auf [53]. Deshalb ist die kritische Feldstärke E_c kleiner als $E = 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Folglich sind alle in Ab-

bildung 1.12b gezeigten Messkurven des Direktorneigungswinkels bereits überkritisch. Dagegen zeigt die Mischung $x_{C4^*} = 0.50$ ebenfalls 5 K unterhalb des Phasenübergangs nur eine Spontanpolarisation von $P_s \approx 10 \text{ nC cm}^{-2}$. Hier wäre ein sehr starkes elektrisches Feld nötig, um überkritisches Verhalten zu erreichen.

Obwohl in dieser Arbeit also gezielt die Eigenschaften von **W415** - ein SmA*-SmC*-Phasenübergang schwach erster Ordnung nahe des trikritischen Verhaltens und ‚de Vries‘-Charakter - kombiniert (und variiert) wurden, konnte dieses besondere Verhalten nicht beobachtet werden. Dies liegt daran, dass die untersuchten Mischungen eine viel niedrigere Spontanpolarisation als **W415** aufweisen. Dessen hohe Spontanpolarisation kann aber wohl nicht durch chirale Dotierung erreicht werden, da P_s proportional zum bilinearen Kopplungskoeffizienten C zunimmt

$$P_s = \varepsilon_0 \chi_0 C \theta_0 \quad (5.17)$$

und C proportional zum Enantiomerenüberschuss ist, wie in Abschnitt 5.2.3 bereits diskutiert wurde. Nachdem also gezeigt wurde, dass durch Formulierung ein SmA*-SmC*-Phasenübergang schwach erster Ordnung nahe des trikritischen Verhaltens und ‚de Vries‘-Charakter kombiniert werden können, könnten in Zukunft *chirale* Mischungskomponenten verwendet werden, um so Mischungen mit einer großen Spontanpolarisation zu erhalten.

5.5 Resumé

In diesem Kapitel wurden die thermodynamische Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs, die ‚de Vries‘-Eigenschaften und der elektrokline Effekt eines chiral dotierten quasi-binären Systems untersucht. Die Ordnung des Phasenübergangs der beiden Reinstoffe **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC9** war in der Literatur zuvor nur anhand von DSC-Messungen und Anpassungen von Messungen des Direktorneigungswinkels an ein einfaches Potenzgesetz (siehe Gleichung 1.5) abgeschätzt worden [27]. In dieser Arbeit hingegen wurde diese Ordnung des dotierten Mischungssystems systematisch mit Hilfe unterschiedlicher Methoden detailliert analysiert.

Die Beobachtung einer Koexistenz der SmA*- und der SmC*-Phase mit dem Polarisationsmikroskop wies zweifelsfrei eine Umwandlung erster Ordnung für die Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ nach. Hochauflösende Synchrotron-Röntgenmessungen kamen zum gleichen Ergebnis und ließen einen Übergang zweiter Ordnung für die Zusammensetzungen $x_{C4^*} > 0.30$ erwarten. Dieser Trend konnte auch anhand des Verlaufs des Direktorneigungswinkels beobachtet werden. Die Analyse temperatur- und feldabhängiger Messungen der Polarisation und des optischen Direktorneigungswinkels mit Hilfe der Landau-Theorie bestätigten dies und erlaubten eine Quantifizierung der Beobachtungen. Der Vorzeichenwechsel des Landau-Koeffizienten b wies eine Änderung der Ordnung des Phasenübergangs nach. Die Komponente $x_{C4^*} = 1.00$ zeigt demnach definitiv einen Übergang zweiter Ordnung und eine trikritische Umwandlung ist im Bereich $x_{C4^*} = 0.40\text{--}0.50$ zu erwarten. Somit ermöglichten diese Mischungen die systematische Untersuchung des ‚de Vries‘-Charakters in Abhängigkeit von der thermodynamischen Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs.

Messungen des Direktorneigungswinkels und der smektischen Schichtdicke ergaben, dass *alle* Mischungen ‚de Vries‘-Verhalten zeigen. Dies äußert sich in einer maximalen Schichtschumpfung $S_{\max} \lesssim 1\%$ und sehr kleinen Werten der Maßzahl $R = 0.23\text{--}0.31$ bei der Temperatur, für welche die Schichtschumpfung maximal wird. Die Komponente $x_{C4^*} = 0.00$ mit einem Übergang erster Ordnung weist zwar den kleinsten Wert für R auf, aber da sowohl kein Trend zu höheren Werten für R in Richtung Übergang zweiter Ordnung zu erkennen ist, als auch die Maßzahlen für die Zusammensetzungen $x_{C4^*} = 0.20$ bis $x_{C4^*} = 1.00$ ebenfalls sehr klein sind, kann keine klare Abhängigkeit des ‚de Vries‘-Charakters von der Ordnung des Phasenübergangs bestätigt werden. Im Widerspruch zur ursprünglichen Annahme von Adriaan de Vries ist das Auftreten des

„de Vries“-Verhalten also praktisch unabhängig von der thermodynamischen Natur des SmA*-SmC*-Phasenübergangs.

Ein weiteres Ziel dieses Kapitels war es, die Stärke und die Temperaturabhängigkeit des elektroklinen Effekts zu untersuchen und mit dessen außergewöhnlichen Verhalten in **W415** zu vergleichen. Die Zunahme des zur Stärke des elektroklinen Effekts proportionalen Quotienten $\frac{\chi_0 C}{\alpha}$ mit größer werdendem Molenbruch x_{C4^*} zeigt, dass die Stärke dieses Effekts von der Umwandlung erster Ordnung über die trikritische Umwandlung bis hin zum Übergang zweiter Ordnung zunimmt. Allerdings sind alle Werte ungefähr hundertmal kleiner als bei **W415**. Bei der Auftragung des berechneten induzierten Direktorneigungswinkels $\delta\theta$ wurde für alle Zusammensetzungen die typische λ -Form mit einer steilen, konvexen Abnahme von $\delta\theta$ in der SmA*-Phase zu höheren Temperaturen hin beobachtet. Es konnte für keine hier untersuchte Mischung der außergewöhnliche *konkave* Verlauf von $\delta\theta(T)$, wie bei **W415**, beobachtet werden. Dies liegt daran, dass das chiral dotierte Mischungssystem eine um eine Größenordnung kleinere Spontanpolarisation im Vergleich zum chiralen **W415** aufweist, sodass der Übergang bei üblichen Feldstärken stets unterkritisch bleibt.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, das „de Vries“-Verhalten besser zu verstehen. Nachdem nun außerdem gezeigt wurde, dass durch Formulierung ein SmA*-SmC*-Phasenübergang schwach erster Ordnung nahe des trikritischen Verhaltens und „de Vries“-Charakter maßgeschneidert kombiniert werden können, könnten in Zukunft *chirale* Mischungskomponenten verwendet werden, um so Mischungen mit einer großen Spontanpolarisation zu erhalten. Damit sollte es gelingen, Materialien, welche die außergewöhnlichen Eigenschaften von **W415** und zusätzlich noch z. B. eine passende Analytlöslichkeit aufweisen, gezielt herzustellen.

Kapitel 6

Teil B:

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Organosiloxanen und Organocarbosilanen

Dieses Kapitel befasst sich mit der systematischen Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Organosiloxanen und Organocarbosilanen, welche im Rahmen des NSF/DFG-Programms *Materials World Network* in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux (Kingston, Ontario, Kanada) durchgeführt wurden. Ziel dieser Untersuchungen ist ein besseres Verständnis des Einflusses verschiedener chemischer Struktur motive auf das Auftreten des ‚de Vries‘-Verhaltens. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Untersuchung des Effekts der unterschiedlichen Länge der nanosegregierenden Carbosilan-Endgruppe und der unterschiedlichen Ausrichtung des mesogenen Kerns gelegt. Dazu werden verschiedene Flüssigkristalle mittels Polarisationsmikroskopie, DSC, Röntgenmessungen und *molecular modelling* charakterisiert. Außerdem wird der Mechanismus der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung mit einer 2011 von Kumar *et al.* publizierten neuen Methode der 2D-Röntgenmessung (siehe Abschnitt 1.3.1) untersucht und mit den wenigen bisher veröffentlichten Ergebnissen verglichen. Schließlich wird anhand der erhaltenen Resultate ein mögliches Modell der nanosegregierten Schichten erstellt und diskutiert. Als spezielle Grundlage wird zunächst ein Überblick über die Entwicklung von Design-Strategien zur Synthese von Substanzen mit ‚de Vries‘-Verhalten gegeben.

6.1 Spezielle Grundlagen: Design-Strategien für Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ

Seit Anfang der Neunziger die ersten Substanzen mit ‚de Vries‘-Verhalten entdeckt wurden, besteht großes Interesse an der gezielten Herstellung dieser Verbindungen. Trotz großer Anstrengungen in den letzten 25 Jahren ist noch nicht endgültig geklärt, welche Struktur motive zu ‚de Vries‘-Verhalten führen und warum.

Adriaan de Vries erklärte dieses ungewöhnliche Verhalten ursprünglich damit, dass die *einzelnen* Mesogene schon in der SmA-Phase bezüglich der Schichtnormalen geneigt sind, allerdings in *unterschiedliche* azimutale Richtungen, sodass im Mittel der Direktor parallel zur Schichtnormalen ist (*diffuse cone model*, [29]). Beim Übergang in die SmC-Phase erhöht sich dann nur die azimutale Korrelation der Neigung der Moleküle, nicht die Neigung selbst (siehe Abbildung 1.9a). Nach aktuelleren theoretischen Arbeiten resultiert das ‚de Vries‘-Verhalten aus einer *Kombination* von hoher smektischer Ordnung und niedriger Orientierungsordnung in der SmA-Phase [35, 89, 102, 103]. In der SmA-Phase liegt demnach eine breite Verteilung der Neigungsrichtungen mit einem großen mittleren Neigungswinkel vor und beim Übergang in die SmC-Phase wird die Schichtschumpfung zumindest teilweise durch einen Anstieg der Orientierungsordnung ausgeglichen. Dieses Modell wurde durch einige experimentelle Ergebnisse bestätigt [27, 32]. Außerdem passt es zu der Tatsache, dass viele ‚de Vries‘-Substanzen eine nanosegregierende Gruppe, wie eine perfluorierte Seitenkette [34, 104] oder eine Trisiloxan-Endgruppe [27, 50], enthalten, welche eine hohe Translationsordnung zur Folge hat.

Außer einer hohen smektischen Ordnung wird vor allem eine niedrige Orientierungsordnung in der SmA-Phase benötigt. Dies hat die Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux in den letzten Jahren mit einer Design-Strategie erreicht, welche auf der *Frustration* [105] zwischen verschiedenen Strukturelementen beruht [26, 27, 106]. Es wird dabei ein Strukturmotiv, welches die Bildung der SmA-Phase fördert, mit mindestens einem anderen, welches die Bildung der SmC-Phase fördert, kombiniert.

Nanosegregierende Gruppen, wie eine perfluorierte Seitenkette, erhöhen nicht nur die Translationsordnung, sondern stabilisieren auch die SmC-Phase. Da diese perfluorierten Seitenketten untereinander viel stärkere Wechselwirkungen haben, im Vergleich zu den Wechselwirkungen mit Alkylketten oder mit aromatischen Kernen (*fluorophobic effect*, [107]), bilden sie eine zusätzliche Teilschicht innerhalb der smektischen Schichtstruktur aus (siehe Abbildung 1.10). Dies hat eine Unterdrückung von thermischen Fluk-

tuationen der Moleküle entlang der Schichtnormalen \mathbf{k} , den sogenannten *out-of-layer*-Fluktuationen, zur Folge. Die Konsequenz daraus ist eine Abnahme der Entropie. Dagegen führt das kollektive Neigen der Moleküle in der SmC-Phase zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen. Der SmC-fördernde Effekt besteht also darin, dass der *Energiegewinn* beim kollektiven Neigen der Moleküle den *Entropieverlust* durch die Unterdrückung der *out-of-layer*-Fluktuationen ausgleicht [40, 108].

Allerdings haben perfluorierte Seitenketten den Nachteil, dass sie vergleichsweise starr sind, was wiederum zu hohen Schmelzpunkten führt. Um ‚de Vries‘-Verhalten möglichst bei Raumtemperatur zu erhalten, werden seit Anfang des Jahrtausends vorwiegend Trisiloxan-Endgruppen als nanosegregierende Einheiten verwendet. Diese sind sehr flexibel und verhalten sich eher wie flüssiges Silikonöl, weil sie so gut wie keine Rotationsbarrieren zwischen verschiedenen Konformationen aufweisen (Abbildung 6.1a). Da sie viel flexibler als die Alkylketten sind und zudem deutlich polarere Bindungen haben, führen sie auch zu einer Segregation in Teilschichten. Das Vorhandensein dieser Segregation kann durch das Auftreten einer zusätzlichen diffusen Streuung in Röntgenmessungen, aufgrund der Abstände innerhalb dieser flüssigen Teilschicht, gezeigt werden [43, 44]. Diese hohe Flexibilität hat nun niedrigere Schmelzpunkte zur Folge. Schon das Anfügen einer Trimethylsilyl-Endgruppe verringert den Schmelzpunkt deutlich - und führt zur Bildung einer SmC-Phase - wie Naciri *et al.* zeigten [109]. Sie kamen jedoch auch zu dem Ergebnis, dass eine weitere Verlängerung der Siloxan-Endgruppe dann zu einer niedrigeren SmA-SmC-Phasenübergangstemperatur und damit zu einer Stabilisierung der SmA-Phase auf Kosten der SmC-Phase führt.

In den letzten Jahren wurden viele Organotrisiloxane mit ‚de Vries‘-Verhalten synthetisiert, allerdings sind sie wegen der Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse für Anwendungen nicht sehr geeignet. Deshalb ersetzten Reddy *et al.* 2011 die Trisiloxan-Endgruppe durch die chemisch inerte Carbotrisilan-Endgruppe [110]. Aufgrund des Unterschieds zwischen berechneter Moleküllänge und gemessener Schichtdicke kamen sie zu der Schlussfolgerung, dass diese Carbotrisilan-Einheit ebenfalls zu nanosegregierten Schichten führt. Diese Gruppe ist ebenfalls ziemlich flexibel und weist deutlich kleinere Rotationsbarrieren als Alkylketten auf (Abbildung 6.1b). Die Rotationsbarrieren liegen aber im Unterschied zu den Organotrisiloxanen oberhalb von $R_g T = 0.593 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur (mit R_g als allgemeiner Gaskonstanten). 2013 veröffentlichten Lemieux *et al.* dann die ersten Organocarbotrisilane, welche ‚de Vries‘-Verhalten zeigen [59]. Ein Vergleich dieser Organocarbotrisilane mit den äquivalenten Organotrisiloxanen ergab, dass die Carbotrisilan-Endgruppe niedrigere Schmelzpunkte und kleinere Mesophasen sowie kleinere Direktorneigungswinkel und kleinere Maßzahlen R (siehe Gleichung 1.8) zur Folge hat.

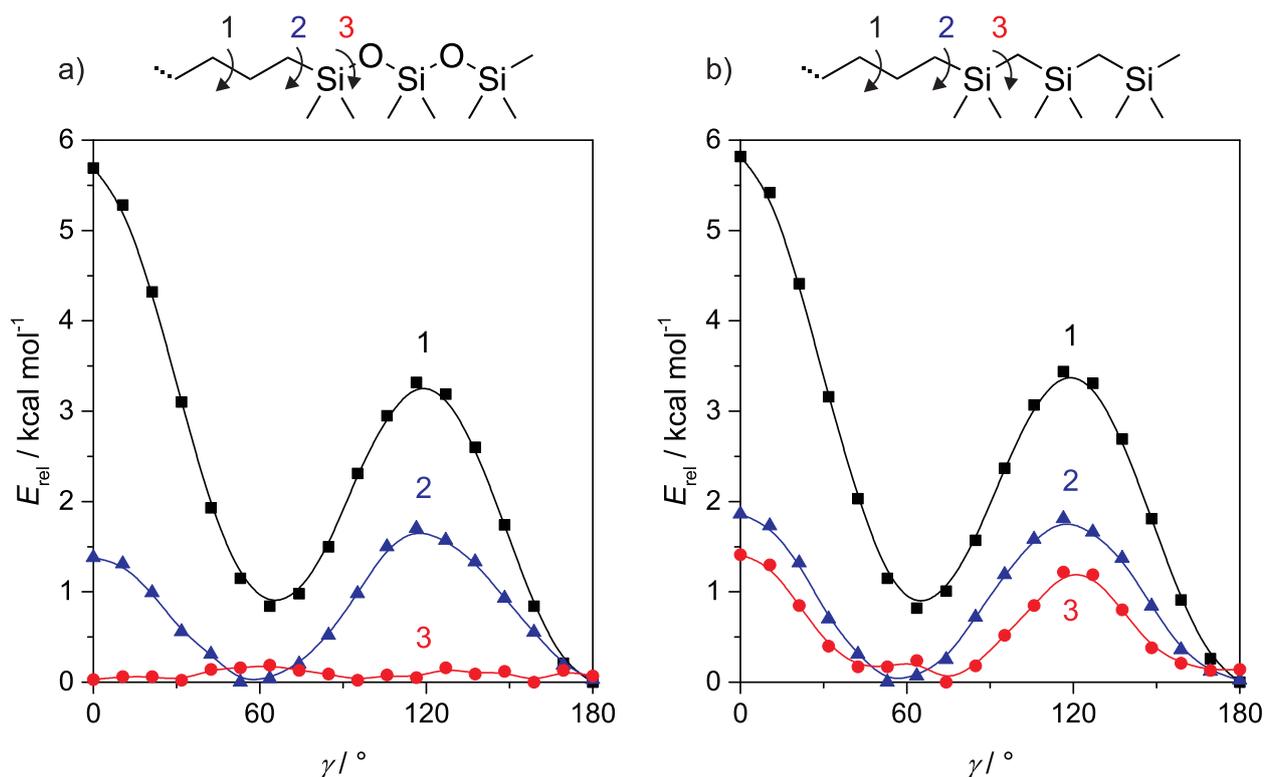


Abbildung 6.1: Auftragung der relativen Energie E_{rel} über den Torsionswinkel γ für verschiedene Konformere von a) Organotrisiloxanen und b) Organocarbotrisilanen: a) Die Si-O-Bindung (3) weist keine nennenswerte Rotationsbarriere auf. b) Dagegen zeigt die Si-C-Bindung (3) eine Rotationsbarriere, welche zwar höher als $R_g T = 0.593 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur ist, aber immer noch deutlich unter derjenigen für die C-C-Bindung (1) liegt. Diese Simulationen auf dem B3LYP/6-31G*-Level wurde vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux durchgeführt.

Zusätzlich zu den nanosegregierenden Einheiten - perfluorierte Seitenkette, Trisiloxan- oder Carbotrisilan-Endgruppe - fördern auch manche mesogenen Kerne die Ausbildung einer SmC-Phase. Der 2-Phenylpyrimidin-Kern hat dabei nur eine kleine Wirkung, wohingegen der 6-Phenylpyridazin-, der 2-Phenylpyridin- und der 2-Phenylthiadiazol-Kern stark SmC-fördernd sind [59].

Nach dem Konzept der *Frustration* müssen diese SmC-fördernden Struktur motive mit einem SmA-fördernden kombiniert werden. Dafür kommt entweder, wie von Lemieux *et al.* gezeigt [111], ein 5-Phenylpyrimidin-Kern, oder, wie von Goodby *et al.* [112] und Laschat *et al.* [113] veröffentlicht, ein terminales Halogenatom in Frage. Der SmA-fördernde Effekt der terminalen Halogenatome ist wohl nicht die Folge starker polarer Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen verschiedenen smektischen Schichten, wie von Goodby *et al.* postuliert [112]. Neuere Untersuchungen von Lemieux *et al.* legen stattdessen den Schluss nahe, dass der Elektronenziehende Effekt der terminalen Halogenatome entscheidend ist [114]. Dies führt zu verringerter elektrostatischer Abstoßung zwischen

6.1 Spezielle Grundlagen: Design-Strategien für Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ

den Alkyl-Ketten und verstärkt die anziehenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen in der SmA-Phase. Alle bisher veröffentlichten Organocarbotrisilane mit ‚de Vries‘-Verhalten - mit Ausnahme der in dieser Arbeit untersuchten - weisen ein terminales Chloratom als SmA-fördernde Komponente auf. Diese Materialien haben den Nachteil, dass die Kohlenstoff-Chlor-Bindung nicht stabil gegenüber UV-Strahlung ist [115].

Neben den bisher erwähnten Strukturmotiven hat auch die Länge der terminalen Alkylkette (bzw. Alkoxykette) einen Einfluss auf das Phasenverhalten. Allgemein gilt, dass eine längere Alkylkette die SmC-Phase stabilisiert und deshalb zu einem höheren Direktorneigungswinkel führt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Alkylkette aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade im zeitlichen Mittel eine viel größere Querschnittsfläche als der mesogene Kern aufweist [27]. Zur Vermeidung freien Packungsvolumens wird deshalb seine effektive Querschnittsfläche durch Neigen vergrößert.

Das Konzept der *Frustration* kann nicht nur auf verschiedene Struktur motive *innerhalb* eines Moleküls angewendet werden. Es sollte prinzipiell auch dann funktionieren, wenn ein Flüssigkristall, welcher nur eine SmA-Phase besitzt, mit einem, der nur eine SmC-Phase aufweist, gemischt wird. Erste Ergebnisse zeigen, dass auch diese Vorgehensweise zu einem gewissen ‚de Vries‘-Verhalten führt [6]. Auch unabhängig vom Design-Konzept der *Frustration* ist die Formulierung von Mischungen ein wichtiges Instrument, um verschiedene Eigenschaften - u. a. das ‚de Vries‘-Verhalten - miteinander zu kombinieren [116,117].

6.2 Variation der Carbosilan-Endgruppe

Die seit 2013 synthetisierten Organocarbotrisilane rangieren unter den besten ‚de Vries‘-Substanzen. Aufgrund des Unterschieds zwischen berechneter Moleküllänge und gemessener Schichtdicke wurde vermutet, dass die Carbotrisilan-Einheit, analog zur Trisiloxan-Einheit, zur Bildung von nanosegregierten Schichten führt. In diesem Unterkapitel wird nun diese vermutete Nanosegregation genauer erforscht. Außerdem wird zum ersten Mal systematisch die Auswirkung der Variation der Länge der Carbosilan-Endgruppe auf die Nanosegregation und das ‚de Vries‘-Verhalten untersucht.

6.2.1 Untersuchung der Phasensequenzen

Das Organocarbotrisilan **TriSiPhTzC6Cl** ist mit einer kleinen maximalen Schichtschumpfung $S_{\max} = 0.4\%$ (siehe Gleichung 1.4), einer niedrigen Maßzahl $R = 0.20$ und einer breiten SmC-Phase von 14–61 °C eine der besten bisher bekannten ‚de Vries‘-Substanzen [59]. Da sich beim Vergleich der zwei sterisch äquivalenten Modellsubstanzen **C8PhTzOC8** und **C8PhTzC9** gezeigt hatte, dass eine zweite Ether-Bindung am 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-Kern zu einer breiteren SmC-Phase führt, wurde das Chloroalkoxy-Derivat **TriSiPhTzOC6Cl** analog zu **TriSiPhTzC6Cl** vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux synthetisiert [117] (Abbildung 6.2). Wie vom Vorversuch mit den Modellsubstanzen erwartet, weist das neue Chloroalkoxy-Derivat eine breitere SmC-Phase als das Chloroalkyl-Derivat auf. Überraschenderweise ist der Effekt so stark, dass diese Substanz *nur* eine SmC-Phase zeigt, obwohl das terminale Chloratom normalerweise ein stark die Bildung der SmA-Phase förderndes Strukturelement ist [112].

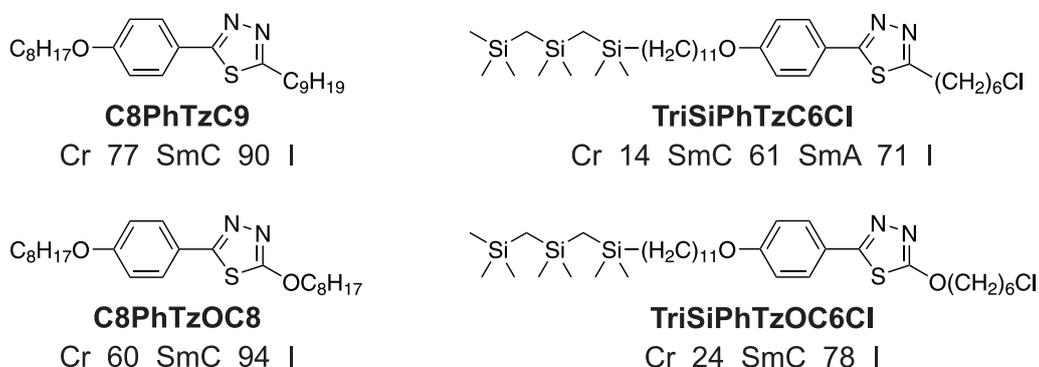


Abbildung 6.2: Vergleich der Strukturformeln und Phasenabfolgen (angegeben in °C) von vier Substanzen mit 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-Kern. Eine zweite Ether-Bindung am mesogenen Kern hat jeweils eine breitere SmC-Phase zur Folge.

Das Vorhandensein einer SmA-Phase ist jedoch Voraussetzung für das Auftreten des ‚de Vries‘-Verhaltens. Deshalb wurden auch die kürzeren Homologen von **TriSiPhTzOC6Cl** synthetisiert, da kürzere Alkoxyketten normalerweise die SmA-Phase stabilisieren [118]. Erst bei einer Chloropropoxy-Kette (**TriSiPhTzOC3Cl**) konnte eine schmale SmA-Phase beobachtet werden. Die SmC-Phase ist also offensichtlich extrem stabilisiert und auch eine Verkürzung der SmC-fördernden Carbosilan-Endgruppe sollte nicht sofort zu einem Verschwinden der SmC-Phase führen. Aufgrund dessen bietet sich dieses System zur Untersuchung des Einflusses der Länge der Carbosilan-Endgruppe an.

Die in Abbildung 6.3 gezeigten Phasenabfolgen der untersuchten Substanzen wurden anhand der charakteristischen Texturen unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert. Die mittels DSC-Messungen und Polarisationsmikroskopie bestimmten Übergangstemperaturen waren in guter Übereinstimmung mit den vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux erhaltenen Daten. Im Falle von kleinen Abweichungen wurden die bereits publizierten Daten dieses Arbeitskreises [119] verwendet. Die genauen Werte sind in Tabelle A.1 in Anhang A zu finden. Alle gezeigten Substanzen weisen enantiotrope SmA- und/oder SmC-Phasen auf. Bei allen drei homologen Serien kann bei der Breite der Mesophasen ein *odd-even*-Effekt [120] beobachtet werden. Außerdem zeigen die drei homologen Serien den erwarteten Trend [121], dass eine kürzere Alkoxykette zu einer breiteren SmA-Phase führt. Die einzige Ausnahme ist die schmale SmC-Phase von **SiPhTzOC3Cl**, die wohl eine Folge des *odd-even*-Effekts darstellt. Das Ersetzen der Carbotrisilan-Endgruppe durch eine Carbodisilan-Endgruppe hat leicht höhere Schmelz- und Klärpunkte und das Auftreten der SmA-Phase in drei Homologen ($n = 3-5$) zur Folge. Eine weitere Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe hat stärkere Auswirkungen. Die Klärpunkte und vor allem die Schmelzpunkte sind beim Monosilan deutlich höher. Außerdem hat sich die Situation nun umgekehrt. Jetzt weisen alle Homologen bis auf das mit $n = 6$ *nur* eine SmA-Phase auf. Bei diesem tritt dann plötzlich eine SmC-Phase mit einer Breite von 27 K auf.

Wird die Carbosilan-Endgruppe von **SiPhTzOC6Cl** ganz entfernt, so verschwindet die SmC-Phase und **C11PhTzOC6Cl** zeigt neben der SmA-Phase nur noch eine monotrope SmB-Phase. Variation der Alkoxykettenlängen führte zu **C6PhTzOC6Cl**, welches neben einer breiten SmA-Phase auch eine schmale SmC-Phase aufweist, die sich im Abkühlen auf ca. 30 K verbreitert. Dies ist insofern überraschend, da es sich hierbei wohl um das erste kalamitische Mesogen ohne ein nanosegregierendes Element handelt, bei dem das terminale Chloratom die SmC-Phase nicht komplett unterdrückt.

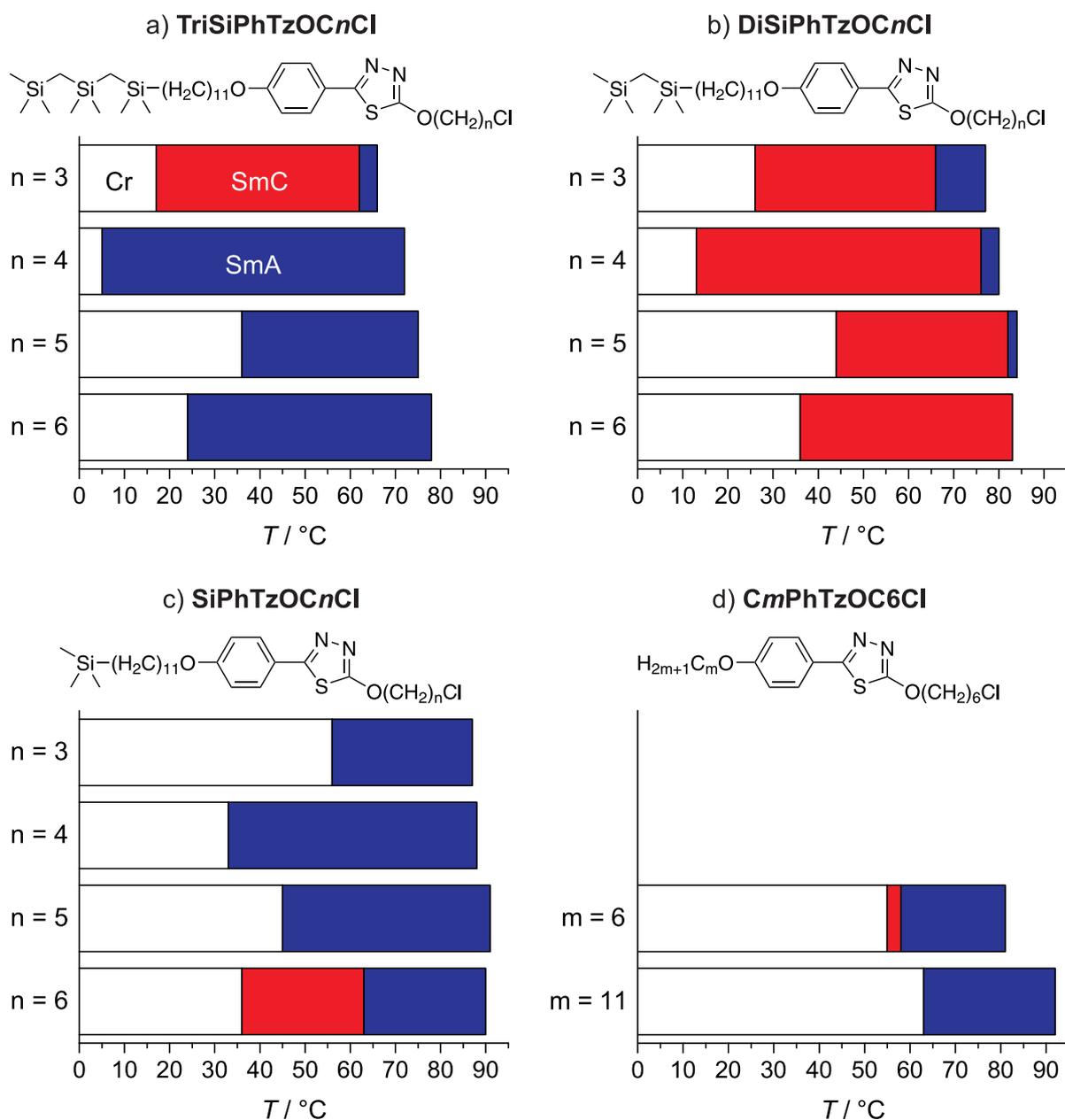


Abbildung 6.3: Phasenabfolge im Aufheizen der vier homologen Serien a) **TriSiPhTzOC_nCl**, b) **DiSiPhTzOC_nCl**, c) **SiPhTzOC_nCl** und d) **C_mPhTzOC₆Cl**. Erläuterung siehe Text.

In Abbildung 6.4a und 6.4b sind repräsentative Texturbilder der SmA- und SmC-Phase von **TriSiPhTzOC₃Cl** und in Abbildung 6.4c und 6.4d von **C₆PhTzOC₆Cl** zu sehen. Charakteristisch ist jeweils sowohl der Übergang der Fächertextur der SmA-Phase in die gebrochene Fächertextur der SmC-Phase als auch die Bildung einer grauen Schliertextur in der SmC-Phase aus den in der SmA-Phase homöotrop orientierten (schwarzen) Bereichen. Bei **TriSiPhTzOC₃Cl** ist außerdem eine starke Farbänderung der Fächertextur beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase sichtbar. Dies deutet auf eine signifikante Zunahme der Doppelbrechung hin, was ein typisches Verhalten von ‚de Vries‘-

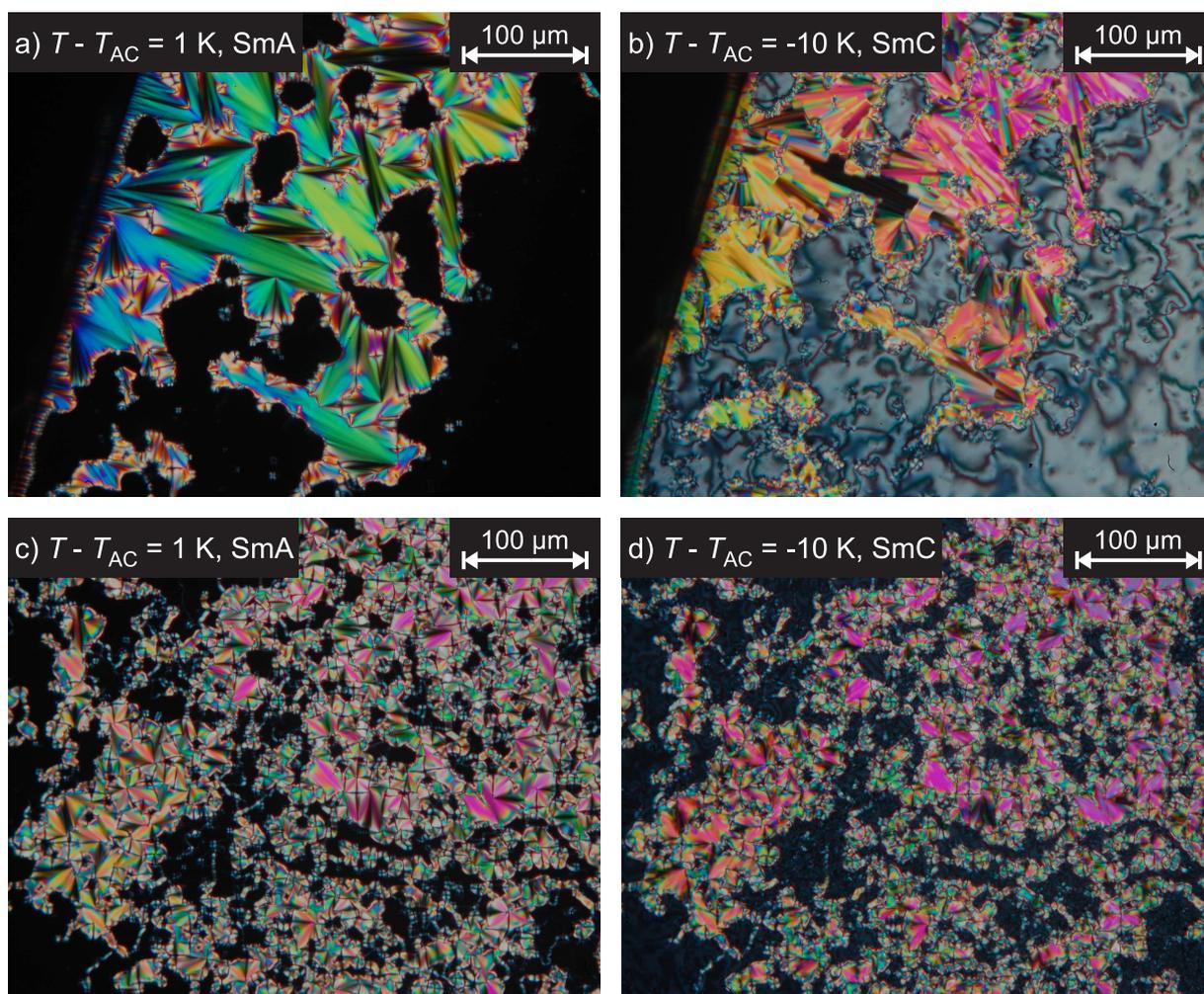


Abbildung 6.4: Mit dem Polarisationsmikroskop auf einem Glasobjektträger beobachtete Texturen der Substanzen **TriSiPhTzOC3Cl** (a und b) und **C6PhTzOC6Cl** (c und d). Beim Organocarboxilan ist eine viel stärkere Farbänderung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase zu beobachten als bei **C6PhTzOC6Cl**, obwohl jeweils die gleichen relativen Temperaturen gezeigt sind. Dies bedeutet eine stärkere Änderung der Doppelbrechung, ein Verhalten, welches typisch für ‚de Vries‘-Substanzen ist.

Materialien ist (für den Fall, dass keine Helix vorliegt) [89]. Im Gegensatz dazu weisen die Texturbilder von **C6PhTzOC6Cl** (Abbildung 6.4c und 6.4d) keine nennenswerte Farbänderung auf. Aufgrund dieser Beobachtungen scheint das ‚de Vries‘-Verhalten wie erwartet vom Vorhandensein der Carbosilan-Endgruppe abzuhängen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die erste Untersuchung des Einflusses der Länge der Carbosilan-Endgruppe auf das Phasenverhalten der SmA- und SmC-Phase einen Trend zu höheren Schmelz- und Klärpunkten bei einer Verkürzung dieser Carbosilan-Endgruppen ergab. Dieser Trend zu höheren Klärpunkten verläuft entgegengesetzt zu den von Naciri *et al.* erhaltenen Ergebnissen bei einer Serie von Organosiloxa-

nen [109]. Die deutlich stärkere Änderung der Doppelbrechung des Tricarbosilans **TriSiPhTzOC3Cl** im Gegensatz zu **C6PhTzOC6Cl** weist wie erwartet darauf hin, dass das Auftreten des ‚de Vries‘-Verhaltens vom Vorhandensein der nanosegregrierenden Carbosilan-Endgruppe abhängt.

6.2.2 Untersuchung der Nanosegregation und des ‚de Vries‘-Verhaltens

Nachdem gezeigt wurde, dass sich das verwendete System zur Untersuchung des Einflusses der Länge der Carbosilan-Endgruppe eignet, wurden als nächstes die Auswirkungen auf den Direktorneigungswinkel θ ermittelt. Dieser wurde vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux mit dem Polarisationsmikroskop ohne elektrisches Feld (siehe Abschnitt 3.3.1) bestimmt. Abbildung 6.5 zeigt diese Neigungswinkel für ausgewählte Substanzen. Wie erwartet nimmt θ_{opt} von **DiSiPhTzOC5Cl** zu **DiSiPhTzOC3Cl** mit abnehmender Länge der Chloroalkoxykette ab [121]. Eine Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe führt ebenfalls zu einem kleineren Neigungswinkel. Dieser Effekt ist jedoch stärker als bei der Änderung der Chloroalkoxykettenlänge. So besitzt **SiPhTzOC6Cl** drei Methylen-Einheiten mehr als **DiSiPhTzOC3Cl** und weist trotzdem einen um ca. 7.5° kleineren Sättigungswert des Neigungswinkels auf. Diese zum ersten Mal beobachtete Ab-

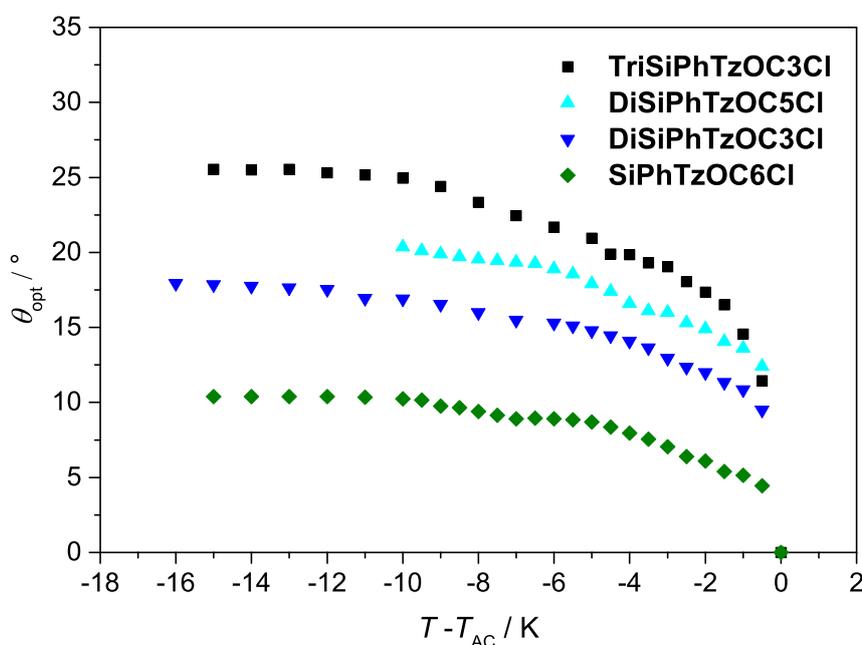


Abbildung 6.5: Auftragung des optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} über der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für vier ausgewählte Flüssigkristalle. θ_{opt} nimmt mit kürzerer Chloroalkoxy-Kette und vor allem bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe ab.

nahme des Direktorneigungswinkels bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe könnte die Konsequenz einer schwächeren Nanosegregation und des daraus folgenden schwächeren SmC-fördernden Effekts sein.

Zur Untersuchung der möglichen nanosegregierenden Eigenschaften der Carbosilan-Endgruppe wurden mit dem *NanoStar*-System (siehe Abschnitt 3.4.2) 2D-Röntgenmessungen einiger ausgewählter Substanzen dieses Systems gemacht. In Abbildung 6.6 sind beispielhaft vier Röntgenbeugungsbilder zu sehen. Beim Vergleich dieser Bilder für **C6PhTzOC6Cl** (Abbildung 6.6a und 6.6b) und für **TriSiPhTzOC6Cl** (Abbildung 6.6c und 6.6d) lassen sich schon einige qualitative Aussagen treffen.

Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass der Kleinwinkelreflex von **C6PhTzOC6Cl** bei größeren Beugungswinkeln 2θ liegt, als der des Organocarbosilans. Dies bedeutet eine kleinere smektische Schichtdicke. Das Auftreten von Quasi-Bragg-Reflexen höherer Ordnung bei **TriSiPhTzOC6Cl** weist auf eine deutlich höhere Translationsordnung als bei **C6PhTzOC6Cl** hin. Die beim Organocarbosilan in radialer 2θ -Richtung breitere diffuse Weitwinkelstreuung deutet auf ein zusätzliches überlagertes Streumaximum in Folge der Abstände zwischen den Carbosilan-Segmenten der Moleküle hin, ähnlich wie bei Organosiloxanen beobachtet [43,44].

Die Beugungsbilder beider Substanzen zeigen in der SmC-Phase weder im Kleinwinkelbereich noch im Weitwinkelbereich eine Verbreiterung der Röntgenstreuung in χ -Richtung im Vergleich zur SmA-Phase. Es gelang also für beide Substanzen eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen. Diese selten erreichte Situation ermöglicht die Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters auch in der SmC-Phase. Allerdings ist kaum eine azimutale Rotation der Streumaxima in der SmC-Phase im Vergleich zur SmA-Phase zu sehen. Dies kann, wie bereits in Abschnitt 3.4.3 diskutiert wurde, damit erklärt werden, dass die Neigung parallel zum Röntgenstrahl erfolgt ist. Somit kann der Direktorneigungswinkel θ_χ also nicht aus diesen Röntgenmessungen bestimmt werden.

Die Integration entlang 2θ im Kleinwinkelbereich ermöglicht eine genauere Betrachtung der Translationsordnung. Abbildung 6.7 gibt einen Überblick über die resultierenden Intensitätsprofile für vier ausgewählte Substanzen. Die drei Organocarbosilane (Abbildung 6.7a–c) weisen eine ähnliche Position des Quasi-Bragg-Reflexes erster Ordnung auf. Dies bedeutet eine ähnliche smektische Schichtdicke, welche größer ist als bei **C6PhTzOC6Cl** in Abbildung 6.7d. Während bei **TriSiPhTzOC3Cl** drei und bei **DiSiPhTzOC3Cl** zwei Reflexe zu sehen sind, weisen **SiPhTzOC6Cl** und **C6PhTzOC6Cl**

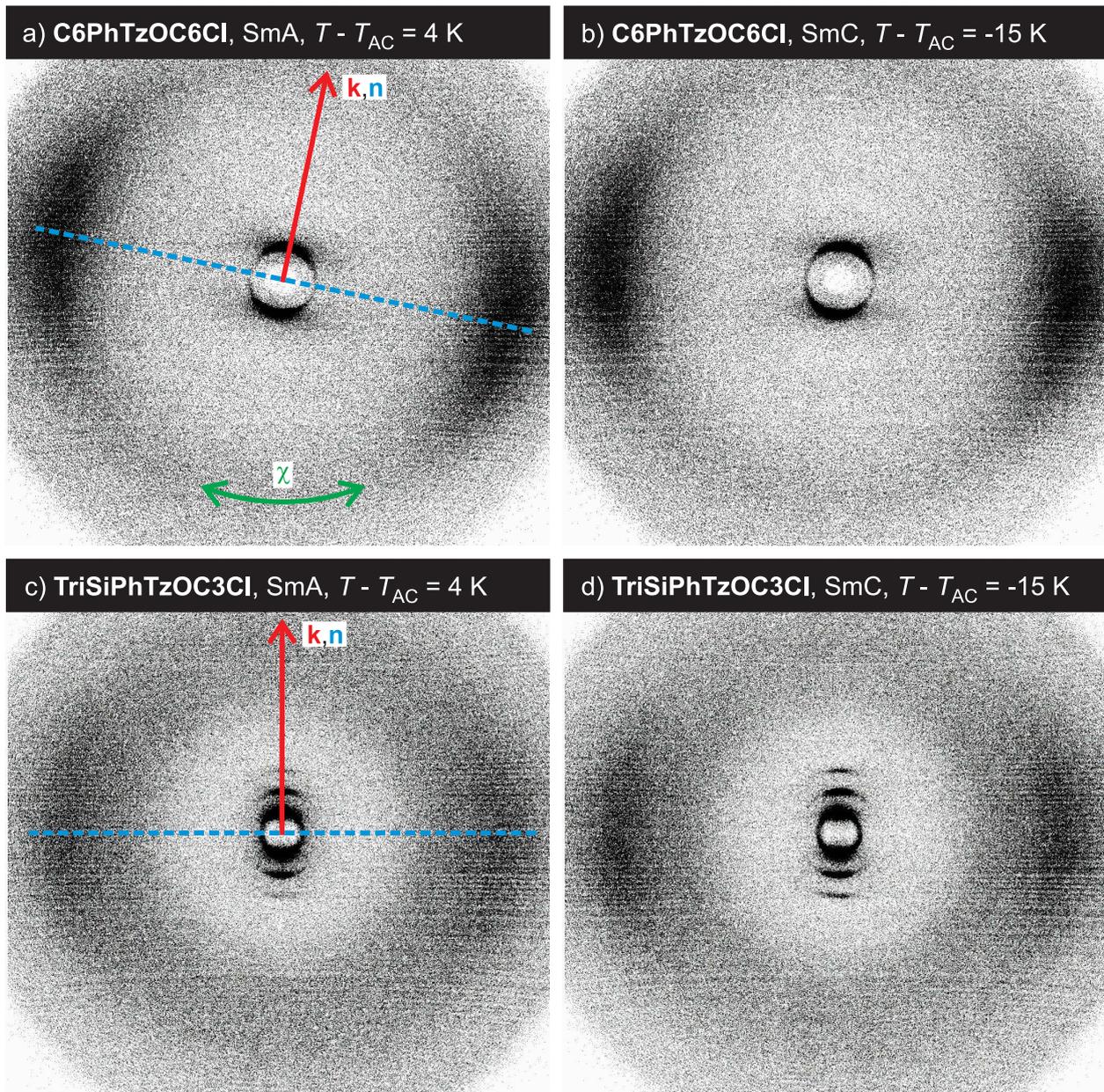


Abbildung 6.6: Vergleich der 2D-Röntgenbeugungsbilder von $C_6PhTzOC_6Cl$ und $TriSiPhTzOC_6Cl$, jeweils in der SmA- und SmC-Phase. Das Auftreten von Quasi-Bragg-Reflexen höherer Ordnung beim Organocarbosilan impliziert eine höhere smektische Ordnung als bei $C_6PhTzOC_6Cl$. Da bei beiden Substanzen keine Verbreiterung der Streumaxima in χ -Richtung beobachtet werden kann, gelang es also jeweils eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen. Allerdings kann aus diesen Messungen der Direktorneigungswinkel θ_χ nicht ermittelt werden, da die Neigung parallel zum Röntgenstrahl erfolgt ist.

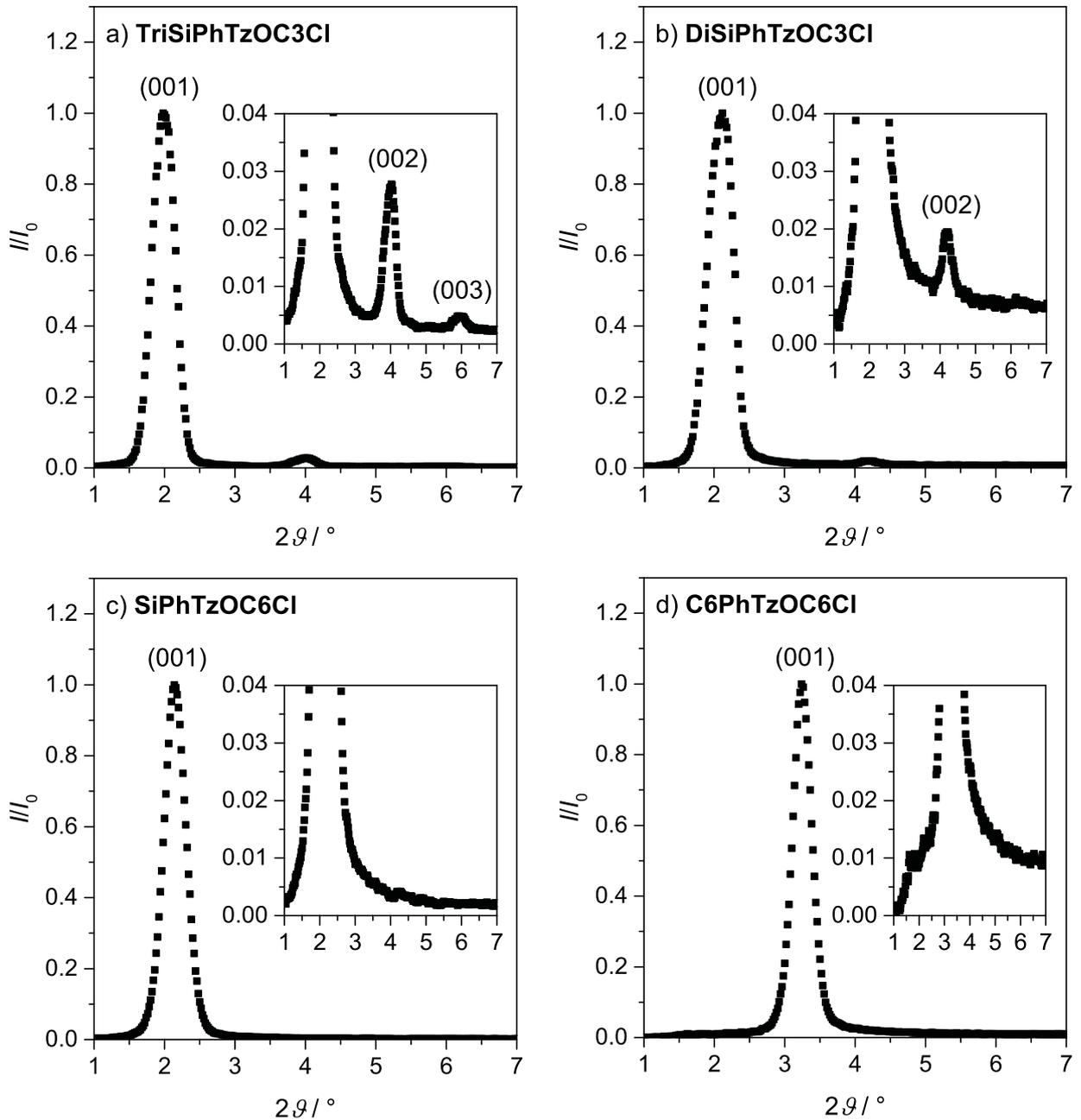


Abbildung 6.7: Auftragung der aus Röntgenmessungen im Kleinwinkelbereich erhaltenen normierten Intensitätsprofile gegen den Beugungswinkel 2θ für vier ausgewählte Substanzen bei $T - T_{AC} = 15$ K. Bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe sind weniger Quasi-Bragg-Reflexe höherer Ordnung sichtbar; die Translationsordnung nimmt also ab.

jeweils nur einen Reflex erster Ordnung auf. Die Abnahme der Anzahl der Kleinwinkelreflexe mit kürzer werdender Carbosilan-Kettenlänge kann mit einer Zunahme der *out-of-layer*-Fluktuationen als Konsequenz einer schwächeren Nanosegregation verstanden werden. Dies hat dann eine geringere Tendenz zur Ausbildung der SmC-Phase zur Folge.

Die im Röntgenbeugungsbild des Organocarbosilans beobachtete Verbreiterung der diffusen Weitwinkelstreuung kann anhand einer Integration entlang 2θ im Weitwinkelbereich genauer untersucht werden. Das in Abbildung 6.8a gezeigte Intensitätsprofil von **C6PhTzOC6Cl** wird durch Anpassung mit einer Lorentz-Funktion sehr gut beschrieben. Auch bei **SiPhTzOC6Cl** führt nur die Anpassung mit *einer* Lorentz-Funktion zu einem sinnvollen Ergebnis, auch wenn hier die Übereinstimmung mit den Messdaten schon nicht mehr so gut ist (Abbildung 6.8b). Bei längerer Carbosilan-Endgruppe muss das Intensitätsprofil dann mit *zwei* Lorentz-Funktionen angepasst werden. Die Summe der beiden Anpassungen gibt schließlich den Verlauf der Messwerte in Abbildung 6.8c und 6.8d gut wieder. Diese Schulter im Intensitätsprofil, die bei **DiSiPhTzOC3Cl** auftaucht und bei **TriSiPhTzOC3Cl** noch deutlich intensiver ist, kann nur die Folge einer lateralen Nahordnung der Carbosilan-Endgruppen in nanosegregierten Carbosilan-Teilschichten sein. Aus der Lage des Maximums der ersten angepassten Lorentz-Funktion wird zudem deutlich, dass die Abstände zwischen den Kohlenwasserstoff-Segmenten der Moleküle mit zunehmender Länge der Carbosilan-Endgruppe leicht zunehmen. In Abbildung 6.8e ist zum Vergleich das Resultat der Integration entlang 2θ des reinen, flüssigen Carbotrisilans **TriSilan** (siehe Kapitel 4) gezeigt. Die Form und die Lage dieses *gemessenen* Intensitätsprofils der *flüssigen* Nahordnung des Carbotrisilans ähnelt sehr stark der Kurve der *zweiten angepassten* Lorentz-Funktion, welche die *flüssigkeitsähnliche* Nahordnung der Carbosilan-Endgruppe in den smektischen Phasen beschreibt.

Der Vergleich der Weitwinkelprofile dieser fünf Substanzen weist also zum ersten Mal die Existenz von nanosegregierten Teilschichten in Organocarbosilanen klar nach. Diese Nanosegregation nimmt bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe ab. Die Abstände der Moleküle innerhalb der Carbosilan-Teilschicht der smektischen Phasen verhalten sich dabei wie bei einem isotropen Carbotrisilan.

Aus der Integration des Weitwinkelbereichs entlang χ konnte wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben der Orientierungsordnungsparameter S_2 bestimmt werden. Die Integrationsgrenzen in 2θ wurden so gewählt, dass der Integrationsbereich im Falle der Organocarbosilane beide Maxima im Weitwinkelbereich umfasste. Für die vier in Abbildung 6.9 ge-

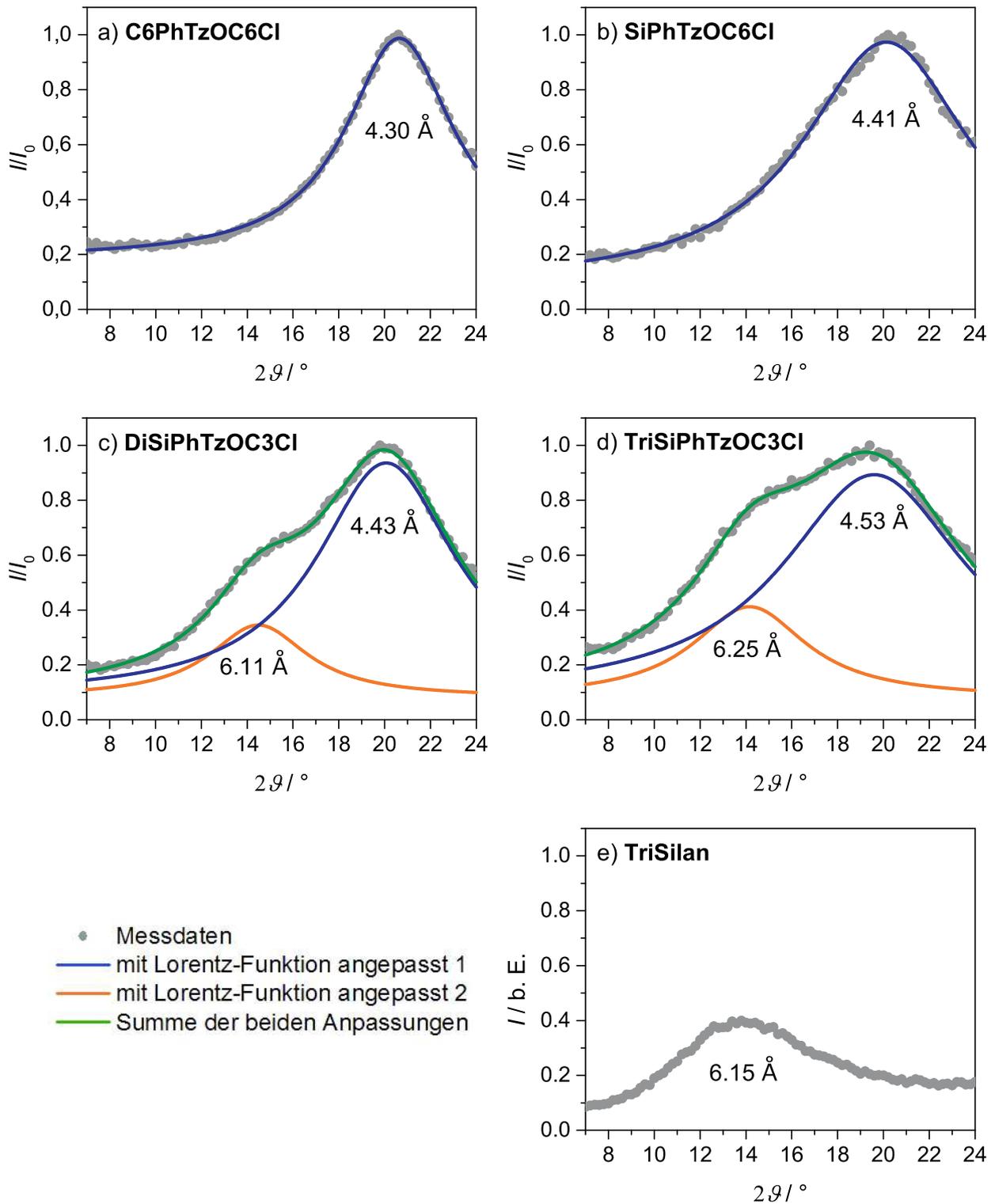


Abbildung 6.8: Auftragung der normierten Intensität I/I_0 im Weitwinkelbereich über 2θ für vier ausgewählte Flüssigkristalle bei 60°C (a–d). Zum Vergleich ist das Profil des isotrop-flüssigen Carbotrisilans ebenfalls bei 60°C (e) mit angepasster Intensität I gezeigt. Die Lage der Maxima der Lorentz-Funktionen sind in \AA umgerechnet. Erläuterung siehe Text.

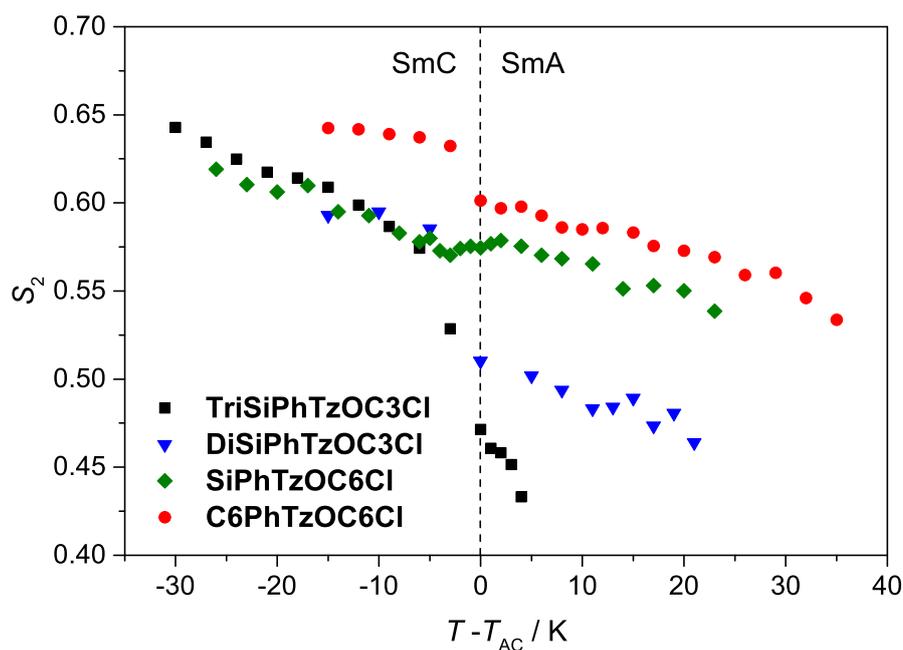


Abbildung 6.9: Auftragung des Orientierungsordnungsparameters S_2 über der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für vier ausgewählte Flüssigkristalle. Mit kürzerer Länge der Carbosilan-Endgruppe nimmt S_2 in der SmA-Phase zu. Ab ungefähr 5 K unterhalb des Phasenübergangs zeigen die drei Organocarbosilane einen ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf von S_2 in der SmC-Phase.

zeigten Substanzen gelang es, eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen und deshalb kann S_2 sogar in der SmC-Phase ermittelt werden.

Die für **C6PhTzOC6Cl** berechneten Werte in der SmC-Phase sind mit $S_2 \approx 0.64$ kaum temperaturabhängig. Dagegen weisen die drei Organocarbosilane in der SmC-Phase nahe des Phasenübergangs zunächst niedrigere, aber stark temperaturabhängige Werte von S_2 auf. Die für diese Substanzen gefundene Temperaturabhängigkeit von S_2 ähnelt dem von Dorothee Nonnenmacher für Organotrisiloxane beobachteten Verhalten (siehe Abschnitt 1.3.1). Dieses Verhalten wird in Abschnitt 6.3.2 noch genauer diskutiert. Die drei Organocarbosilane zeigen ab ungefähr 5 K unterhalb der SmA-SmC-Phasenübergangstemperatur ähnliche Werte von S_2 in der SmC-Phase. Die Werte in der SmA-Phase sind jedoch sehr unterschiedlich. **TriSiPhTzOC3Cl** und **DiSiPhTzOC3Cl** weisen mit $S_2 < 0.5$ sehr niedrige Werte in der SmA-Phase auf, welche typisch für ‚de Vries‘-Substanzen sind [27, 32]. **SiPhTzOC6Cl** und **C6PhTzOC6Cl** besitzen hingegen eine deutlich höhere Orientierungsordnung in der SmA-Phase. Die schwächere Nanosegregation bei Verkürzung der Carbotrisilan-Endgruppe führt vermehrt zu *out-of-layer*-Fluktuationen und deshalb ist die SmA-Phase nur mit einer höheren Orientierungsordnung stabil.

Das Resultat der 2D-Röntgenmessungen, dass die Translationsordnung bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe abnimmt und die Orientierungsordnung in der SmA-Phase zunimmt, lässt einen abnehmenden ‚de Vries‘-Charakter bei kürzer werdender Carbosilan-Einheit erwarten. Um den ‚de Vries‘-Charakter beurteilen zu können, wurde die smektische Schichtdicke in hoher Temperaturauflösung durch Röntgenkleinwinkelmessungen mit dem SAXSess-System (siehe Abschnitt 3.4.1) ermittelt.

Der Verlauf der auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} ist in Abbildung 6.10 für fünf ausgewählte Substanzen dargestellt. **C6PhTzOC6Cl** zeigt die für konventionelle Flüssigkristalle typische Form mit einer nahezu konstanten Schichtdicke in der SmA-Phase und einer monotonen Abnahme in der SmC-Phase. Die vier Organocarbosilane zeigen hingegen zu kleineren Temperaturen hin eine Expansion in der SmA-Phase bis zur Umwandlungstemperatur, gefolgt von einer kleinen Abnahme und anschließender Zunahme der Schichtdicke in der SmC-Phase. Dieser Verlauf der Schichtdicke und die sehr kleine maximale Schichtschumpfung $S_{max} \leq 0.63\%$ sind typisch für das ‚de Vries‘-Verhalten. Die kleinste maximale Schichtschumpfung kann dabei für **SiPhTzOC6Cl** beobachtet werden.

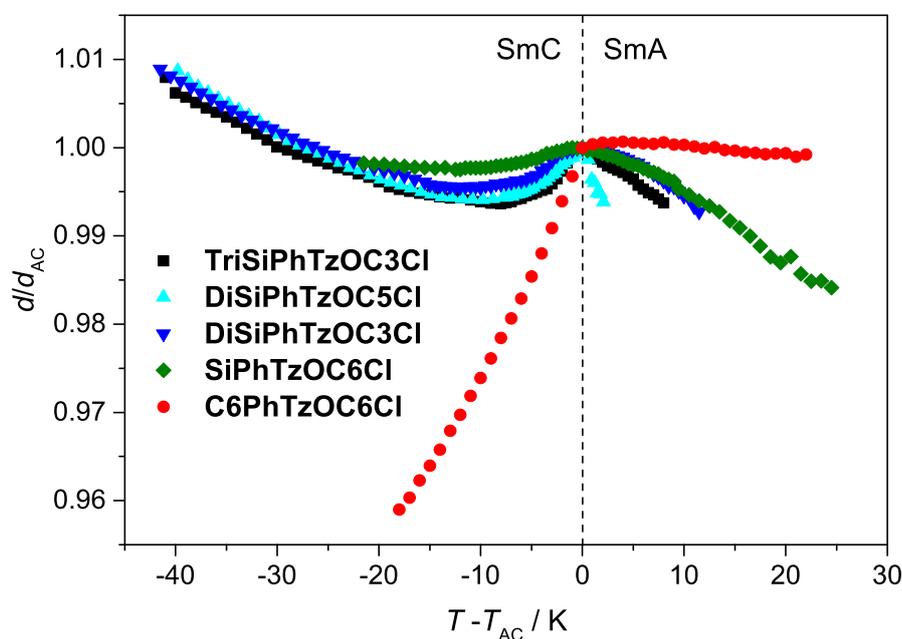


Abbildung 6.10: Auftragung der normierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für fünf ausgewählte Substanzen. **C6PhTzOC6Cl** zeigt konventionelles Verhalten, wohingegen die vier Organocarbosilane die für ‚de Vries‘-Substanzen typische geringe maximale Schichtschumpfung ($S_{max} \leq 0.63\%$) aufweisen. Die Messung von **C6PhTzOC6Cl** wurde im Abkühlen vorgenommen. Da die SmC-Phase stark unterkühlt, konnte die Schichtdicke in einem breiteren Temperaturbereich bestimmt werden.

Für eine endgültige Beurteilung des ‚de Vries‘-Charakters muss die Schichtschumpfung anhand der Maßzahl R (siehe Gleichung 1.8) mit dem Direktorneigungswinkel θ_{opt} ins Verhältnis gesetzt werden. S_{max} und die bei der Temperatur der maximalen Schichtschumpfung ermittelten Werte für θ_{opt} und R sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Organocarbosilane weisen kleine Maßzahlen $R \leq 0.45$ auf, zeigen also klares ‚de Vries‘-Verhalten. Die maximale Schichtschumpfung nimmt zwar mit kürzer werdender Carbosilan-Endgruppe von **TriSiPhTzOC3Cl** bis **SiPhTzOC6Cl** ab, allerdings ist die gleichzeitige Abnahme des Direktorneigungswinkels noch stärker, sodass der ‚de Vries‘-Charakter bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe insgesamt abnimmt. Dies bestätigt die Erwartungen nach den 2D-Röntgenmessungen dieses Systems, bei welchen mit kürzer werdendem Carbosilan-Segment eine abnehmende Translationsordnung kombiniert mit einer zunehmenden Orientierungsordnung in der SmA-Phase festgestellt wurde.

Die Variation der Länge dieser nanosegregierenden Endgruppe hat einen größeren Einfluss auf R als die Variation der Chloroalkoxy-Kettenlänge. Beim Übergang von der Carbodisilan-Endgruppe zur Monosilan-Endgruppe nimmt R deutlich zu. Überraschenderweise zeigt aber selbst **SiPhTzOC6Cl**, für das bei den 2D-Röntgenmessungen kaum Hinweise auf Nanosegregation in Form einer zusätzlichen diffusen Streuung in 2θ beobachtet werden konnten, mit $R = 0.45$ einen beträchtlichen ‚de Vries‘-Charakter. Dagegen weist **C6PhTzOC6Cl** mit $R = 1.0$ konventionelles Verhalten auf. Für diese Substanz nimmt also die Schichtdicke genau so stark ab, wie von den Werten des optischen Direktorneigungswinkels zu erwarten ist (siehe Gleichung 1.7).

Tabelle 6.1: Vergleich der maximalen Schichtschumpfung S_{max} und der Maßzahl R für sechs ausgewählte Flüssigkristalle, berechnet aus der Schichtdicke am SmA-SmC-Phasenübergang d_{AC} und sowohl der Schichtdicke in der SmC-Phase d_{C} als auch dem optischen Direktorneigungswinkel θ_{opt} für die relative Temperatur $T - T_{\text{AC}}$, bei der jeweils die größte Schichtschumpfung auftritt.

Substanz	$T - T_{\text{AC}} / \text{K}$	$d_{\text{AC}} / \text{Å}$	$d_{\text{C}} / \text{Å}$	$S_{\text{max}} / \%$	$\theta_{\text{opt}} / ^\circ$	R
TriSiPhTzOC3Cl	-8.0	42.8	42.5	0.63	23.4	0.28
DiSiPhTzOC5Cl	-9.8	42.4	42.2	0.59	20.3	0.31
DiSiPhTzOC3Cl	-10.0	40.2	40.0	0.45	16.9	0.32
SiPhTzOC6Cl	-12.5	39.7	39.6	0.25	9.0	0.45
C6PhTzOC6Cl	-18.0	27.4	26.3	4.10	16.0	1.0

Da sowohl der Orientierungsordnungsparameter S_2 als auch die smektische Schichtdicke bekannt sind, kann nun mit folgender Gleichung (analog zu Gleichung 1.11) die effektive Moleküllänge L_{eff} bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs berechnet werden:

$$L_{\text{eff}}(T_{\text{AC}}) = \frac{3d_{\text{AC}}}{(S_2(T_{\text{AC}}) + 2)}. \quad (6.1)$$

Im Falle von Einfachschichten würde man nun erwarten, dass die berechnete Moleküllänge L ein wenig größer als die effektive Moleküllänge L_{eff} ist, weil letztere den Mittelwert über alle Konformationen darstellt. Da für reale flüssigkristalline Phasen *immer* $S_2 < 1$ gilt, sollten L und L_{eff} dann nach Gleichung 1.10 größer als die gemessene Schichtdicke sein. Bei Doppelschichten und partiellen Doppelschichten entspricht L_{eff} der Länge eines hypothetischen starren Stäbchens, welches bei gleicher Orientierungsordnung S_2 die identische Schichtdicke d liefern würde. Demnach sollte also L_{eff} größer als L sein. Die Moleküllänge kann also nur in diesen Fällen *kleiner* als die gemessene Schichtdicke sein:

$$\begin{aligned} \text{Einfachschichten:} & \quad L \geq L_{\text{eff}} > d \\ \text{partielle Doppelschichten:} & \quad 2L > L_{\text{eff}} > d \geq L \\ \text{Doppelschichten:} & \quad 2L \approx L_{\text{eff}} > d > L. \end{aligned} \quad (6.2)$$

In Tabelle 6.2 und Abbildung 6.11 werden die gemessene Schichtdicke d_{AC} und die berechnete effektive Moleküllänge L_{eff} bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs mit der aus *molecular modelling* erhaltenen Moleküllänge L (siehe Abbildung 4.3) verglichen. Für die drei Organocarbosilane ergibt sich die Abfolge: $L_{\text{eff}} > d_{\text{AC}} > L$. Auffällig ist, dass die Differenz zwischen der gemessenen Schichtdicke und der berechneten Moleküllänge für diese Organocarbosilane ähnlich groß ist ($d_{\text{AC}} - L \approx 5 \text{ \AA}$). Dagegen entspricht bei der Substanz ohne Carbosilan-Endgruppe die Schichtdicke ungefähr der berechneten Moleküllänge: $L_{\text{eff}} > d_{\text{AC}} \approx L$. Daraus könnte man schließen, dass die Organocarbosilane partielle Doppelschichten mit gleichem Grad der Interdigitation bilden, während **C6PhTzOC6Cl** Einfachschichten aufweist. Allerdings wird dieser Vergleich auch durch die Unterschiede der Orientierungsordnung beeinflusst. Einen um diesen Einfluss korrigierten Vergleich bietet stattdessen die Betrachtung der Differenz zwischen der effektiven Moleküllänge L_{eff} und der aus *molecular modelling* erhaltenen Moleküllänge L . Hier zeigt sich ein anderes Bild: die Differenz nimmt mit kürzer werdender Carbosilan-Endgruppe ab. Dies bedeutet, dass auch der Grad der Interdigitation bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe abnimmt.

Tabelle 6.2: Vergleich des Orientierungsordnungsparameters S_2 der Schichtdicke d_{AC} und der daraus berechneten effektiven Moleküllänge L_{eff} bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs mit der mittels *molecular modelling* erhaltenen Moleküllänge L (siehe Abbildung 4.3) für vier ausgewählte Substanzen.

Substanz	S_2	$d_{AC} / \text{Å}$	$L_{eff} / \text{Å}$	$L / \text{Å}$	$d_{AC} - L / \text{Å}$	$L_{eff} - L / \text{Å}$
TriSiPhTzOC3Cl	0.47	42.8	52.0	37.9	4.9	14.1
DiSiPhTzOC3Cl	0.51	40.2	48.0	35.2	5.0	12.9
SiPhTzOC6Cl	0.57	39.7	46.3	34.8	4.9	11.5
C6PhTzOC6Cl	0.60	27.4	31.6	27.1	0.3	4.5

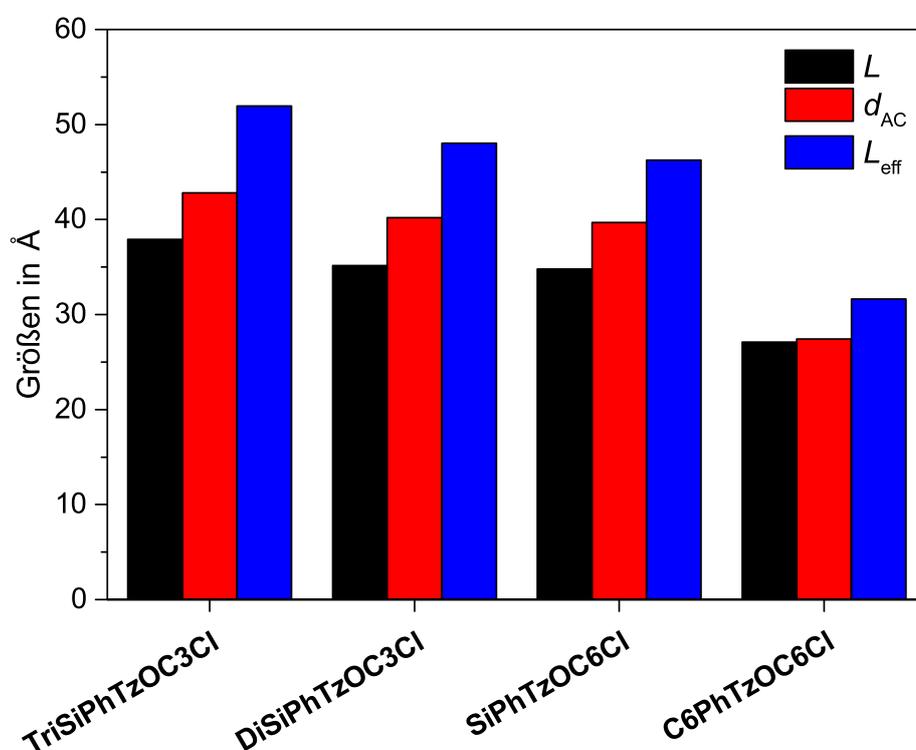


Abbildung 6.11: Vergleich der aus *molecular modelling* erhaltenen Moleküllänge L (siehe Abbildung 4.3) mit der Schichtdicke d_{AC} und der daraus berechneten effektiven Moleküllänge L_{eff} bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs für vier ausgewählte Substanzen.

Es ist überraschend, dass selbst bei **C6PhTzOC6Cl** die Differenz $L_{eff} - L$ deutlich größer als Null ist. Dies kann nach den Gleichungen 6.2 nur mit dem Vorhandensein von partiellen Doppelschichten erklärt werden. Offensichtlich führt also schon alleine das terminale Chloratom - ohne Anwesenheit der Carbosilan-Endgruppe - zur Bildung von Dimeren. Der Grund hierfür könnten π -Halogen-Wechselwirkungen zwischen den Dimeren sein [122].

Neben der evtl. Bildung von (partiellen) Doppelschichten beeinflusst also auch die Güte der Orientierungsordnung die Differenz $d_{AC} - L$. Deshalb muss die effektive Moleküllänge bestimmt werden, um den Grad der Interdigitation (siehe Abschnitt 6.3.3) abschätzen zu können. Bei diesen untersuchten Substanzen konnte damit anhand der Differenz $L_{\text{eff}} - L$ gezeigt werden, dass die Interdigitation bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe tatsächlich abnimmt. Außerdem stellte sich bei dieser Betrachtung heraus, dass überraschenderweise selbst **C6PhTzOC6Cl** partielle Doppelschichten bildet.

6.2.3 Diskussion

Die verwendeten Flüssigkristalle ermöglichten die systematische Untersuchung des Einflusses der Länge der Carbosilan-Endgruppe auf die Nanosegregation und das ‚de Vries‘-Verhalten. Durch Vergleich der Intensitätsprofile von Röntgenmessungen im Weitwinkelbereich konnte die Nanosegregation untersucht werden. Das dabei beobachtete Auftreten einer zweiten diffusen Streuung - zusätzlich zu der von den lateralen Abständen der Kohlenwasserstoff-Segmenten der Moleküle verursachten - bei ähnlichen 2θ -Werten wie das Streumaximum beim nicht-flüssigkristallinen **TriSilan** wies zum ersten Mal eindeutig die Nanosegregation in Organocarbosilanen nach. Außerdem konnte mit diesem Vergleich gezeigt werden, dass die flüssigkeitsähnliche Nahordnung der Carbosilan-Endgruppe in den smektischen Phasen der Nahordnung des flüssigen **TriSilan** sehr ähnlich ist. Bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe wurde eine abnehmende Nanosegregation beobachtet.

Der Vergleich der Intensitätsprofile von Röntgenmessungen im Kleinwinkelbereich zeigte qualitativ, dass eine Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe - und die damit einhergehende abnehmende Nanosegregation - zu einer sinkenden Translationsordnung führt. Aus der Messung des optischen Direktorneigungswinkels folgt, dass dieser nicht nur wie bekannt mit kürzerer Länge der Chloroalkoxy-Seitenkette, sondern in noch deutlich stärkerem Maß mit kürzerer nanosegregierender Endgruppe abnimmt.

Da es bei diesen Substanzen gelang, eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen, konnte deren Orientierungsordnungsparameter S_2 bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, dass bei schwächerer Nanosegregation die Orientierungsordnung in der SmA-Phase zunahm. **TriSiPhTzOC3Cl** wies mit $S_2 \leq 0.47$ die für ‚de Vries‘-Substanzen typischen niedrigen Werte auf, wohingegen sie mit bis zu $S_2 = 0.60$ bei **C6PhTzOC6Cl** deutlich höher waren. Während es in der SmA-Phase große Unter-

schiede gab, zeigten die Organocarbosilane ab ungefähr 5 K unterhalb des SmA-SmC-Phasenübergangs sehr ähnliche temperaturabhängige Werte von S_2 .

An diesem System kann gezeigt werden, dass der Vergleich der smektischen Schichtdicke d_{AC} mit der aus *molecular modelling* berechneten Moleküllänge L nicht genügt, um die Nanosegregation beurteilen zu können. Dagegen bestätigte der Vergleich, der aus d_{AC} und S_2 am Phasenübergang bestimmten effektive Moleküllänge L_{eff} mit L , dass die Organocarbosilane - und zwar auch das *Monosilan* **SiPhTzOC6Cl** - partielle Doppelschichten ausbilden. In geringerem Maß war dies sogar bei der Substanz *ohne* Carbosilan-Endgruppe (**C6PhTzOC6Cl**) festzustellen.

Alle untersuchten Organocarbosilane wiesen sehr kleine maximale Schichtschumpfungen $S_{max} \leq 0.63\%$ und Maßzahlen für den ‚de Vries‘-Charakter von $R \leq 0.45$ auf. Der ‚de Vries‘-Charakter nahm bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe ab. Allerdings zeigte selbst **SiPhTzOC6Cl**, für das bei den 2D-Röntgenmessungen kaum Hinweise auf Nanosegregation beobachtet werden konnten, mit $R = 0.45$ ein beträchtliches ‚de Vries‘-Verhalten. Dagegen wies **C6PhTzOC6Cl** mit $R = 1.0$ konventionelles Verhalten auf. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, da es der Design-Strategie der *Frustration*, nach dem SmC-fördernde Struktur motive mit einem SmA-fördernden kombiniert werden, widerspricht. Bei diesem Flüssigkristall führt die Kombination des SmC-fördernden 5-Phenylthiadiazol-Kerns mit der SmA-fördernden Chloroalkoxy-Seitenkette überraschenderweise *nicht* zum ‚de Vries‘-Verhalten.

Als mögliche Erklärung dafür können die aus dem Weitwinkelbereich der 2D-Röntgenmessungen ermittelten lateralen Abstände zwischen den Kohlenwasserstoff-Segmenten der Moleküle w_{Kw} herangezogen werden. Der Vergleich in Tabelle 6.3 zeigt, dass diese Abstände bei Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe abnehmen. Dies lässt sich mit der Form der voluminösen Carbosilan-Endgruppe erklären.

Die in Abbildung 6.1b gezeigten Rotationsbarrieren zwischen den verschiedenen Konformationen liegen zwar für die Carbosilan-Einheit bei Raumtemperatur über $R_g T = 0.593 \text{ kcal mol}^{-1}$, die relativen Energien der unterschiedlichen *gauche*- und *anti*-Konformere sind jedoch sehr ähnlich. So sind in Abbildung 6.12 fünf Konformere dargestellt, von denen jedes an einer anderen Bindung eine *gauche*-Konformation aufweist, wohingegen die restlichen Bindungen *all-anti* angeordnet sind. Der Unterschied der relativen Energien zwischen diesen Konformeren beträgt nur maximal $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; sie treten also praktisch mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Folglich liegen diese Carbosilan-Segmente im Mittel nicht gestreckt, sondern eher kugelförmig vor. Die sich daraus ergebende grö-

Tabelle 6.3: Vergleich der bei Abbildung 6.8 aus dem Weitwinkelbereich der 2D-Röntgenmessungen ermittelten Abstände der Kohlenwasserstoff-Segmente der Moleküle w_{KW} .

Substanz	$w_{\text{KW}} / \text{Å}$
TriSiPhTzOC3Cl	4.53
DiSiPhTzOC3Cl	4.43
SiPhTzOC6Cl	4.41
C6PhTzOC6Cl	4.30

ßere Querschnittsfläche der Carbosilan-Endgruppe im Vergleich zum Kohlenwasserstoff-Segment würde zu energetisch ungünstigem Freiem Volumen führen. Es wäre nun möglich, dass sich die Moleküle als Folge daraus nicht nur *kollektiv* neigen und somit eine SmC-Phase bilden, sondern auch versuchen, dieses Freie Volumen durch stärkere *Orientierungsfluktuationen* - und damit eine Verringerung von S_2 - zu ‚füllen‘. Bei Verkürzung der Endgruppen nimmt dann deren Querschnittsfläche ab und damit würde die Triebkraft für die Orientierungsfluktuationen schwächer werden.

Dies könnte bedeuten, dass die nanosegregierende Endgruppe in zweifacher Hinsicht wichtig für das Auftreten des ‚de Vries‘-Verhaltens ist. Sie hätte dann einerseits die Funktion die *Translationsordnung* zu *erhöhen* und andererseits die *Orientierungsordnung* zu *senken*. Diese Effekte der Carbosilan-Endgruppe sind augenscheinlich sehr stark, da selbst das Monosilan **SiPhTzOC6Cl** einen deutlich größeren Abstand der Kohlenwasserstoff-Segmente w_{KW} als der Flüssigkristall ohne Carbosilan-Einheit (**C6PhTzOC6Cl**) aufweist. Dies erklärt den beträchtlichen ‚de Vries‘-Charakter von **SiPhTzOC6Cl** im Unterschied zu **C6PhTzOC6Cl**, bei welchem die *Frustration* eines SmA- und eines SmC-fördernden Strukturmotivs *ohne* eine nanosegregierende Gruppe *nicht* ausreicht, um ‚de Vries‘-Verhalten zu induzieren.

Als Ergebnis dieser systematischen Untersuchung wurden neue Erkenntnisse über den Einfluss der Länge der Carbosilan-Endgruppe auf die Nanosegregation und das ‚de Vries‘-Verhalten gewonnen. Diese ermöglichen verbesserte Design-Strategien zur gezielten Synthese maßgeschneiderter smektischer Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ.

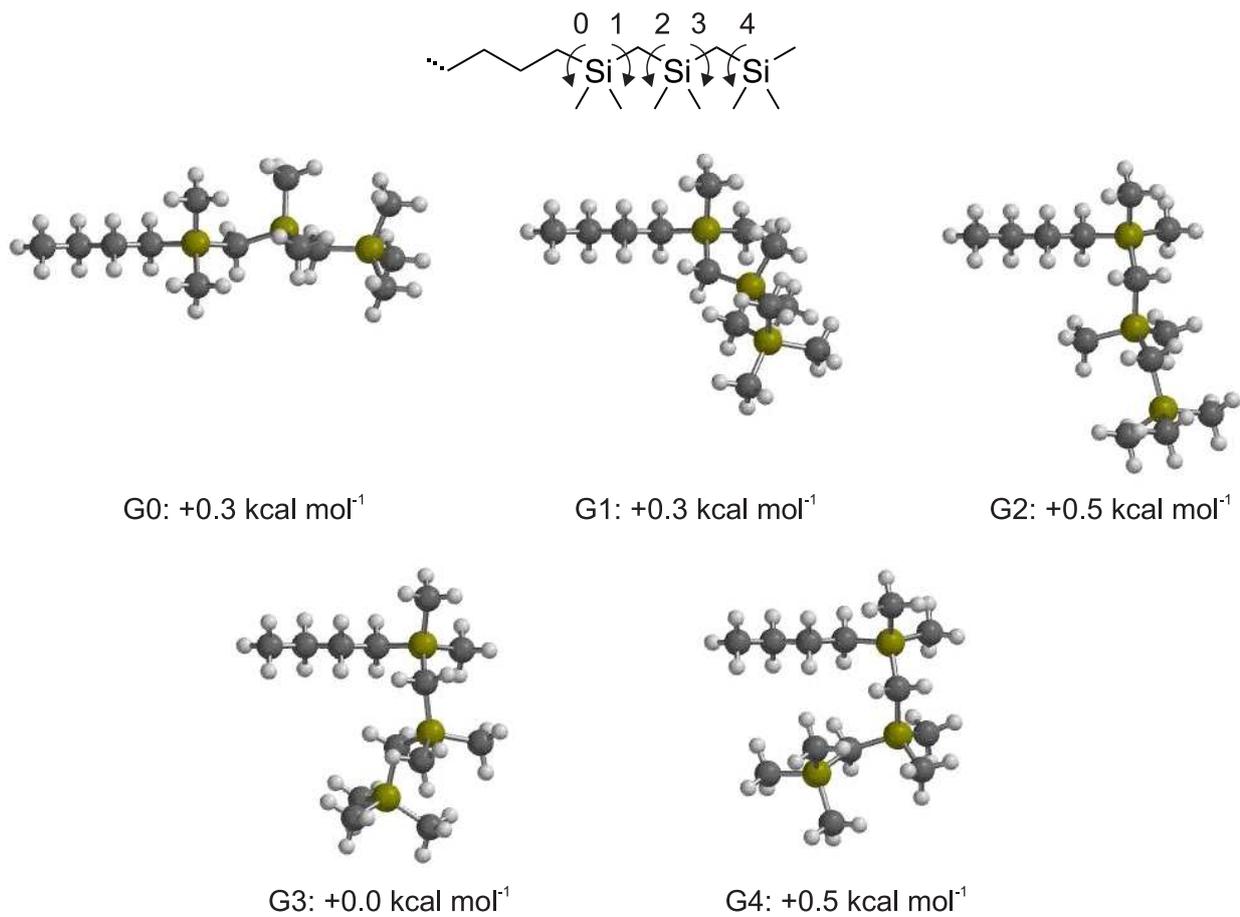


Abbildung 6.12: Relative Energien von fünf *gauche*-Konformeren von Organocarbotrisilanen simuliert vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux auf dem B3LYP/6-31G*-Level. Die Nummer gibt jeweils an, welche Bindung eine *gauche*-Konformation aufweist. Die restlichen Bindungen sind *all-anti* angeordnet. Der Unterschied der relativen Energien liegt unterhalb $R_g T = 0.593 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur, die verschiedenen Konformere treten also annähernd mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf.

6.3 Variation des mesogenen Kerns in Organosiloxanen und Organocarbosilanen

Alle bisher veröffentlichten Organocarbosilane mit ‚de Vries‘-Verhalten weisen ein terminales Chloratom als Strukturmotiv, welches die Bildung der SmA-Phase fördert, auf. Dies hat den Nachteil, dass die Kohlenstoff-Chlor-Bindung nicht stabil gegenüber UV-Strahlung ist. Bei den in diesem Unterkapitel untersuchten Flüssigkristallen kann nun wegen der Verwendung des 5-Phenylpyrimidin-Kerns als SmA-fördernde Komponente auf das terminale Chloratom verzichtet werden. Zunächst wird der Einfluss der Ausrichtung des Kerns - normal und invertiert - auf die Phasenabfolge und das ‚de Vries‘-Verhalten sowohl von Organocarbotrisilanen als auch von Organotrisiloxanen untersucht. In einem weiteren Abschnitt werden diese Systeme verwendet, um den Mechanismus der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung genauer zu studieren. Schließlich wird anhand der experimentellen Befunde ein mögliches Modell der nanosegrierten Schichten konstruiert und diskutiert.

6.3.1 Vergleich des ‚de Vries‘-Verhaltens

Die Organotrisiloxane der homologen Serie **SiloxPhPOC n** (Abbildung 6.13 c) mit einem 5-Phenylpyrimidin-Kern als die Bildung der SmA-Phase förderndes Strukturmotiv gehören mit Maßzahlen von $R \leq 0.3$ zu den besten ‚de Vries‘-Substanzen [27]. Allerdings sind sie wie alle Organosiloxane nicht stabil gegenüber Hydrolyse. Die in den letzten beiden Jahren synthetisierten Organocarbosilane weisen diesen Nachteil nicht auf. Da diese aber alle ein terminales Chloratom als SmA-fördernde Komponente besitzen, sind sie wiederum instabil gegenüber UV-Strahlung. Die beiden hier untersuchten homologen Serien weisen nun *weder* die Trisiloxan-Endgruppe *noch* das terminale Chloratom auf.

Bei den hier untersuchten Systemen handelt es sich um **TriSiPhPOC n** und **TriSiPhPOC n (inv)**. Beide homologen Serien unterscheiden sich nur in der unterschiedlichen *Ausrichtung* des Kerns. Das System **TriSiPhPOC n** , bei welchem der Phenyl-Ring näher an der Carbotrisilan-Einheit ist, wird im Folgenden als ‚normale‘ Serie und **TriSiPhPOC n (inv)**, bei welchem der Pyrimidin-Ring näher an der Carbotrisilan-Einheit ist, als ‚invertierte‘ Serie bezeichnet. Abbildung 6.13 veranschaulicht die mittels DSC-Messungen und optischer Polarisationsmikroskopie vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux bestimmten Phasenabfolgen (siehe auch Tabelle A.2 in Anhang A). Zum Vergleich sind noch die Phasensequenzen der analogen Organotrisiloxan-Serie **SiloxPhPOC n** von Lemieux *et al.* aufge-

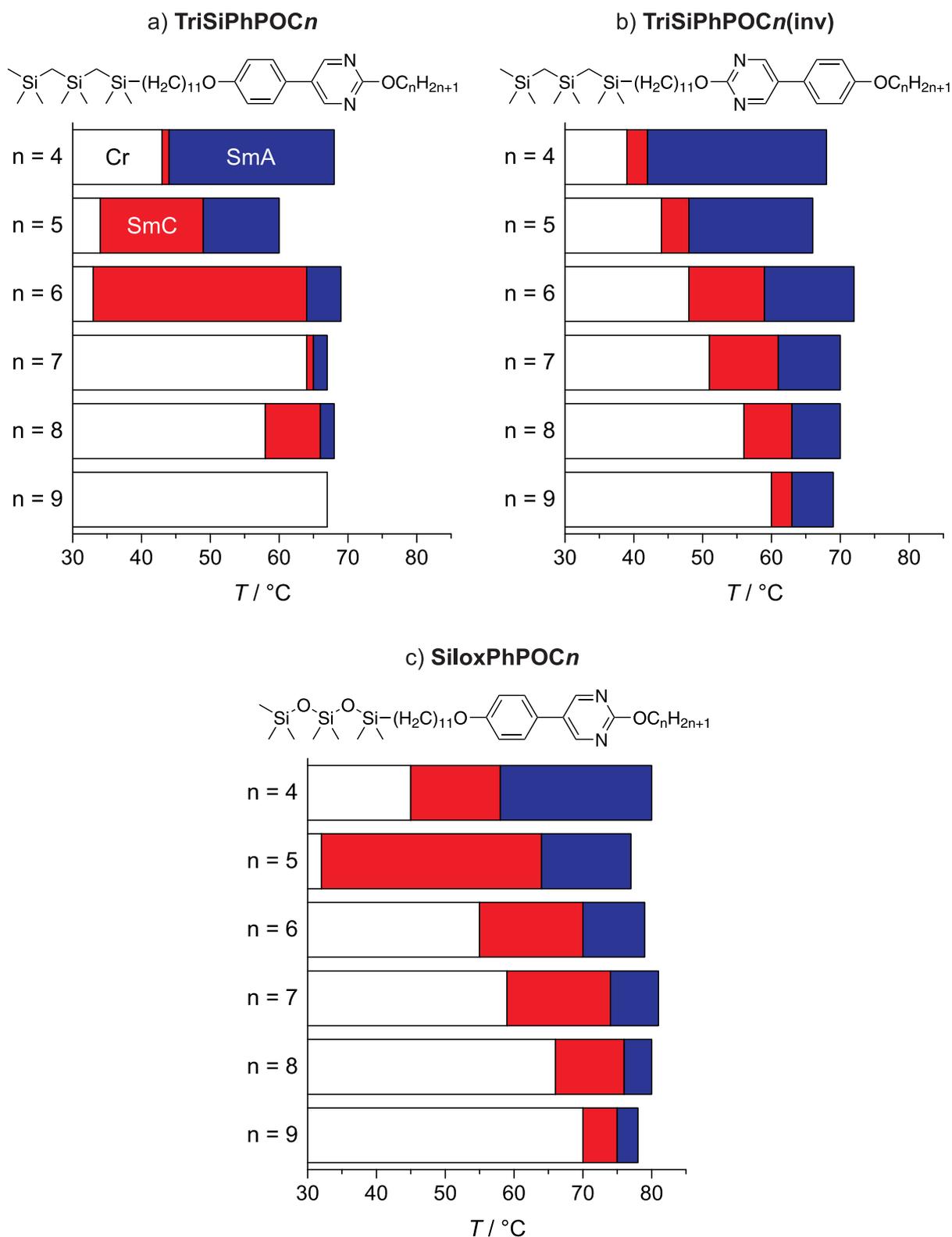


Abbildung 6.13: Phasenabfolge im Aufheizen der homologen Serien a) **TriSiPhPOC n** und b) **TriSiPhPOC n (inv)**. Der Unterschied zwischen beiden Serien liegt nur in der Ausrichtung des mesogenen Kerns. Zum Vergleich sind noch die Phasensequenzen der homologen Serie der analogen Organotrisiloxane **SiloxPhPOC n** von Lemieux *et. al* gezeigt [27]. Erläuterung siehe Text.

führt [27]. Bis auf eine Ausnahme zeigen alle Substanzen enantiotrope SmA- und SmC-Phasen. Bei **TriSiPhPOC9** können diese nur im Abkühlen beobachtet werden.

In allen drei homologen Serien nimmt die SmA-SmC-Phasenübergangstemperatur mit zunehmender Länge der Alkoxykette zu. Da der Klärpunkt innerhalb eines Systems mehr oder weniger unverändert ist, nimmt die Breite der SmA-Phase wie erwartet mit zunehmender Länge der Alkoxykette ab [121]. Der Vergleich von **TriSiPhPOC n** und **Silox-PhPOC n** bestätigt, dass die Carbotrisilan-Endgruppe zu einem niedrigeren Klärpunkt und niedrigerer SmA-SmC-Phasenübergangstemperatur als die Trisiloxan-Endgruppe führt [59]. Die Invertierung des mesogenen Kerns hat kaum Einfluss auf den Klärpunkt. Allerdings weist die invertierte Serie eine niedrigere SmA-SmC-Phasenübergangstemperatur und damit eine breitere SmA-Phase auf. Am deutlichsten ist der Einfluss auf den Schmelzpunkt. Bei **TriSiPhPOC n (inv)** nimmt er ohne Anzeichen eines *odd-even*-Effekts monoton mit zunehmender Länge der Alkoxykette zu. Dagegen ist für die normale Serie (**TriSiPhPOC n**) kein eindeutiger Trend erkennbar.

Zum weiteren Vergleich der beiden Serien mit normalem und invertierten Kern ist in Abbildung 6.14 der optische Direktorneigungswinkel θ_{opt} für die Homologen, welche im Abkühlen eine breite SmC-Phase aufweisen, zu sehen. Die Messungen mit dem Polarisationsmikroskop ohne angelegtes elektrisches Feld (siehe Abschnitt 3.3.1) wurden bis

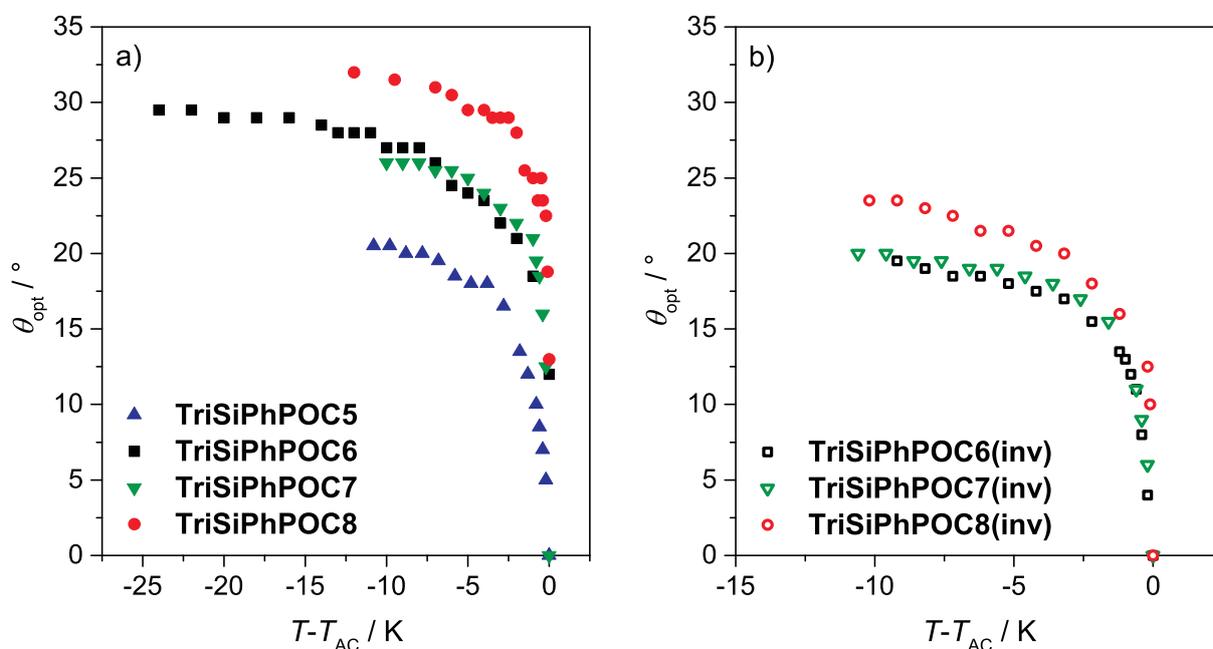


Abbildung 6.14: Auftragung des optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} über der relativen Temperatur $T - T_{\text{AC}}$ für ausgewählte Homologe der Serien a) **TriSiPhPOC n** und b) **TriSiPhPOC n (inv)**. θ_{opt} nimmt mit kürzerer Alkoxykette und bei Invertierung des Kerns ab. Da die SmC-Phase unterkühlt, konnte θ_{opt} im Abkühlen in einem breiteren Temperaturbereich bestimmt werden.

auf **TriSiPhPOC8** vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux vorgenommen. Wie erwartet, nimmt θ_{opt} mit zunehmender Länge der Alkoxykette zu [121]. Die Unterschiede innerhalb einer Serie sind jedoch beim invertierten Kern (Abbildung 6.14b) kleiner als bei der normalen Serie (Abbildung 6.14a). Die Invertierung des Kerns führt insgesamt auch zu deutlich kleineren absoluten Werten des Neigungswinkels.

Als nächstes wurden Röntgenkleinwinkel-Messungen mit dem *SAXSess*-System (siehe Abschnitt 3.4.1) durchgeführt, um zu prüfen, ob sich die Unterschiede im optischen Direktorneigungswinkel auch so in der smektischen Schichtdicke widerspiegeln. Die dabei erhaltenen relativen Schichtdicken d/d_{AC} sind in Abbildung 6.15 für ausgewählte Homologe der beiden Systeme abgebildet. Die Daten der normalen Serie (Abbildung 6.15a) zeigen die typischen Eigenschaften von ‚de Vries‘-Substanzen. Beim Abkühlen aus der SmA-Phase kann ein Anstieg von d/d_{AC} bis zum Phasenübergang beobachtet werden. Weiteres Abkühlen führt nur zu einer kleinen Schichtschumpfung, ehe die Schichtdicke wieder zunimmt. Für die breite SmC-Phase von **TriSiPhPOC6** hat dieser Anstieg sogar eine größere Schichtdicke als am Phasenübergang zur Folge. Die beiden kürzeren Homologen **TriSiPhPOC5** und **TriSiPhPOC6** weisen sehr kleine maximale Schicht-

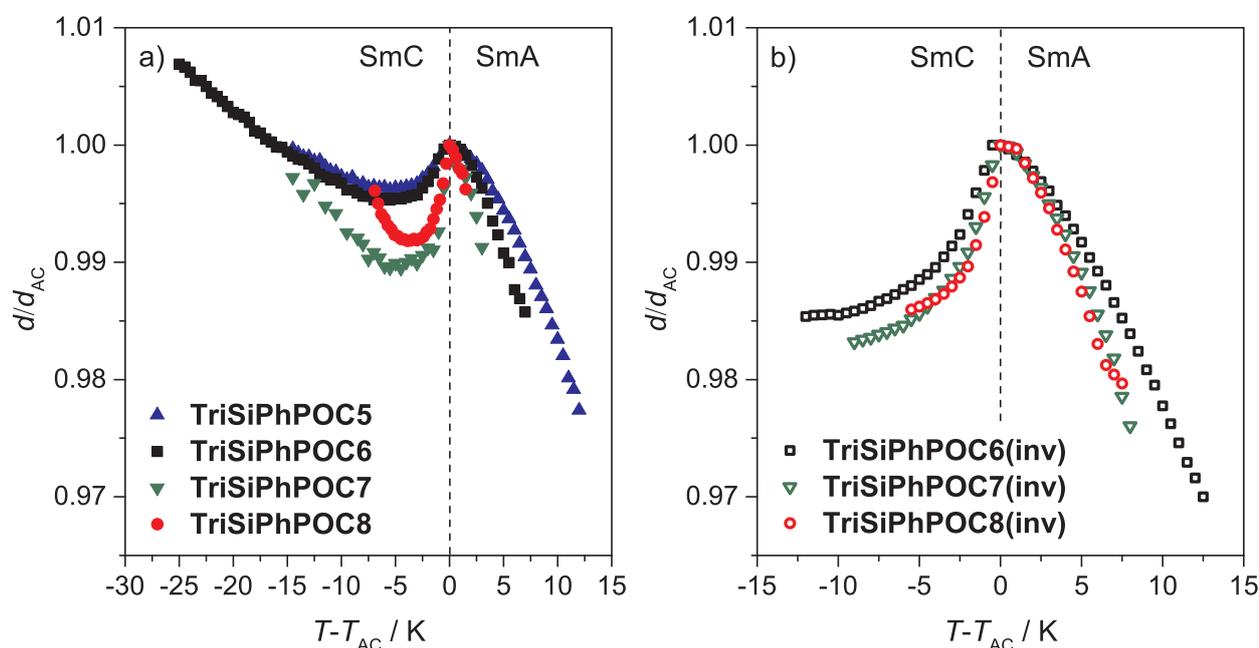


Abbildung 6.15: Auftragung der normierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{\text{AC}}$ für ausgewählte Substanzen der homologen Serien a) **TriSiPhPOC n** und b) **TriSiPhPOC n (inv)**. Die Invertierung des Kerns führt zu einer größeren maximalen Schichtschumpfung. Zudem ist bei der invertierten Serie keine erneute Expansion der Schichtdicke bei tiefen Temperaturen in der SmC-Phase zu beobachten. Die Messung von **TriSiPhPOC7** wurde im Abkühlen vorgenommen. Das starke Unterkühlen der SmC-Phase ermöglichte die Bestimmung der Schichtdicke in einem breiteren Temperaturbereich.

schrumpfungen $S_{\max} \leq 0.5\%$ auf. Bei den beiden längeren Homologen ist die maximale Schichtschumpfung mit $S_{\max} \leq 1.1\%$ ebenso wie der optische Direktorneigungswinkel ein bisschen größer, wobei S_{\max} überraschenderweise für **TriSiPhPOC7** größer als für **TriSiPhPOC8** ist.

Bei der invertierten Serie stellt sich die Situation anders dar. Beim Abkühlen aus der SmA-Phase ist zwar auch ein Anstieg zu sehen, weiteres Abkühlen in der SmC-Phase führt aber zu einer monotonen Schichtschumpfung *ohne* erneute Expansion der Schichtdicke. Die maximale Schichtschumpfung ist mit $S_{\max} = 1.4\text{--}1.7\%$ ungefähr *dreimal so hoch* wie bei den kurzen Homologen der normalen Serie und das, obwohl die Direktorneigungswinkel des invertierten Systems kleiner sind und man deshalb nach Gleichung 1.7 auch eine *kleinere* Schichtschumpfung erwarten würde.

Um den ‚de Vries‘-Charakter zu quantifizieren, wurde mit Gleichung 1.8 die Maßzahl R für die Temperatur der maximalen Schichtschumpfung berechnet. Die Substanzen mit normalem Kern weisen bis auf **TriSiPhPOC7** mit $R = 0.24\text{--}0.26$ sehr niedrige Werte auf, welche im Bereich der besten ‚de Vries‘-Materialien liegen [59] (Tabelle 6.4). Die als Folge der Invertierung des aromatischen Kerns erhaltene Kombination aus größerer maximaler Schichtschumpfung und kleinerem optischen Direktorneigungswinkel äußert sich in ungefähr *doppelt so großen* Werten $R = 0.45\text{--}0.53$. Durch die Invertierung des Kerns sinkt also der ‚de Vries‘-Charakter deutlich.

Die homologe Serie mit invertiertem mesogenen Kern zeigt aber nicht nur ein anderes Verhalten der *relativen* Schichtdicke im Vergleich zur normalen Serie. In Abbildung 6.16 ist auch ein deutlicher Unterschied der *absoluten* Schichtdicke d zu sehen. So weist z. B. **TriSiPhPOC6(inv)** am SmA-SmC-Phasenübergang überraschenderweise eine um 2.2 \AA größere Schichtdicke als **TriSiPhPOC6** auf, obwohl die beiden *Moleküle* natürlich die *gleiche Länge* haben (siehe Abbildung 4.4). Allgemein kann hier beobachtet werden, dass die Substanzen der invertierten Serie eine größere Schichtdicke als diejenigen mit normaler Ausrichtung des Kerns zeigen. Außerdem ist der Unterschied der gemessenen Schichtdicken innerhalb der homologen Serie mit invertiertem Kern geringer als innerhalb der normalen Serie. Erstaunlich ist, dass bei beiden Systemen die absolute Schichtdicke mit zunehmender Moleküllänge *abnimmt*.

Um zu überprüfen, ob dieser starke Einfluss der Ausrichtung des mesogenen Kerns auf die Eigenschaften der Substanzen nur bei Organocarbosilanen auftritt oder ein allgemeineres Phänomen ist, wurden auch Organosiloxane untersucht. Die vom Arbeitskreis um Robert P. Lemieux mittels Polarisationsmikroskopie und DSC-Messungen bestimm-

Tabelle 6.4: Vergleich der maximalen Schichtschumpfung S_{\max} und der Maßzahl R für ausgewählte Homologe der Serien **TriSiPhPOC n** und **TriSiPhPOC n (inv)**, berechnet aus der Schichtdicke am SmA-SmC-Phasenübergang d_{AC} und sowohl der Schichtdicke in der SmC-Phase d_C als auch dem optischen Direktorneigungswinkel θ_{opt} für die relative Temperatur $T - T_{AC}$, bei der jeweils die größte Schichtschumpfung auftritt.

Substanz	$T - T_{AC} / \text{K}$	$d_{AC} / \text{Å}$	$d_C / \text{Å}$	$S_{\max} / \%$	$\theta_{\text{opt}} / ^\circ$	R
TriSiPhPOC5	-5.5	43.4	43.2	0.38	18.9	0.26
TriSiPhPOC6	-5.5	43.0	42.8	0.47	23.4	0.24
TriSiPhPOC7	-4.5	42.4	42.0	1.05	24.5	0.34
TriSiPhPOC8	-3.9	42.1	41.7	0.82	29.4	0.25
TriSiPhPOC6(inv)	-12.0	45.2	44.5	1.46	20.5	0.48
TriSiPhPOC7(inv)	-9.0	44.9	44.2	1.68	19.7	0.53
TriSiPhPOC8(inv)	-5.5	45.0	44.3	1.40	21.5	0.45

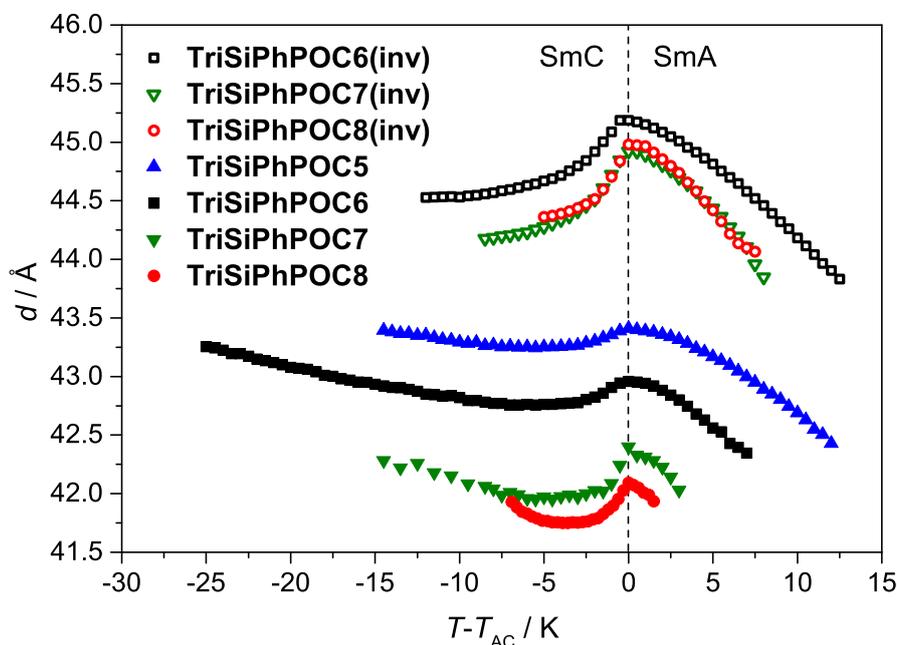


Abbildung 6.16: Vergleich der smektischen Schichtdicke d in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für die Systeme **TriSiPhPOC n** und **TriSiPhPOC n (inv)**. Die Invertierung des Kerns führt zu einer größeren smektischen Schichtdicke, obwohl die einzelnen Moleküle jeweils gleich lang sind.

ten Phasensequenzen der Homologen $n = 4$ und $n = 9$ der beiden Systeme **SiloxPhPOC n** und **SiloxPhPOC n (inv)** sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Invertierung des Kerns hat jeweils eine Verbreiterung der Mesophasen zur Folge.

Die aus Röntgenkleinwinkel-Messungen mit dem SAXSess-System (siehe Abschnitt 3.4.1) bestimmten smektischen Schichtdicken d der beiden Serien werden in Abbildung 6.18 verglichen. Hier kann ein ähnliches Verhalten wie bei den Organocarbosilanen beobachtet werden. Die Substanzen mit invertiertem Kern besitzen dickere smektischen Schichten als bei normaler Ausrichtung des Kerns. Außerdem ist auch bei den Organosiloxanen der Unterschied der Schichtdicke innerhalb einer homologen Serie bei Invertierung des Kerns deutlich kleiner und längere Moleküle weisen *kleinere* Schichtdicken auf.

Bei der Schichtschumpfung ist ebenfalls der Einfluss der Ausrichtung des mesogenen Kerns sichtbar. Während die Substanzen der normalen Serie eine maximale Schichtschumpfung $S_{\max} \leq 0.80\%$ zeigen, ist diese bei der invertierten Serie mit $S_{\max} \geq 1.6\%$ deutlich größer. **SiloxPhPOC4** weist auch die für ‚de Vries‘-Materialien typische Expansion der Schichtdicke bei tiefen Temperaturen in der SmC-Phase auf. Dies kann bei **SiloxPhPOC9** aufgrund der schmalen SmC-Phase nicht beobachtet werden. Die beiden Vertreter der invertierten Serie zeigen trotz breiter SmC-Phase keine solche Expansion.

Der Einfluss der unterschiedlichen Ausrichtung des aromatischen Kerns auf den optischen Direktorneigungswinkel θ_{opt} wurde mittels Polarisationsmikroskopie ohne angelegtes elektrisches Feld (siehe Abschnitt 3.3.1) ermittelt (Abbildung 6.19). Bei den bei-

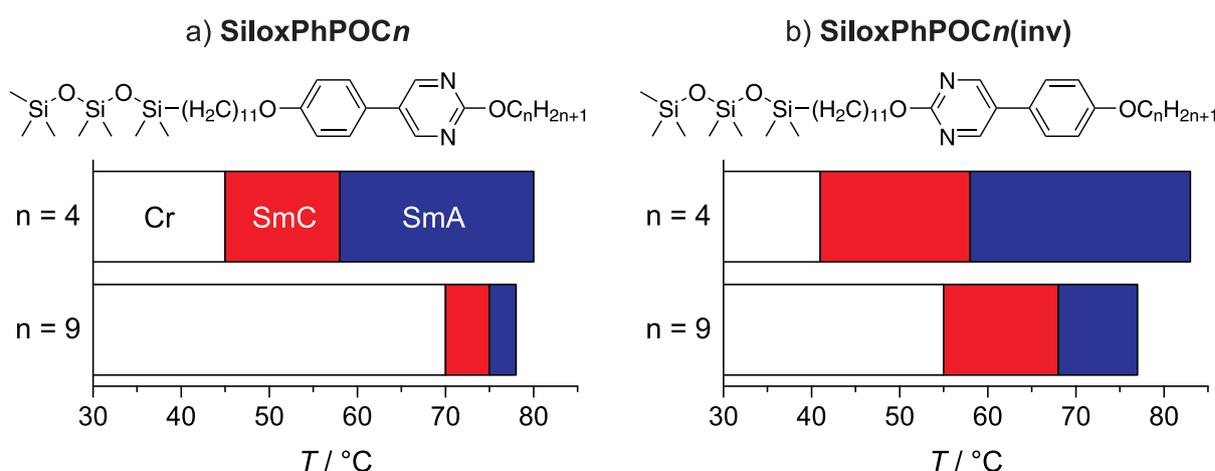


Abbildung 6.17: Phasensequenzen im Aufheizen von jeweils zwei Homologen der Serien a) **SiloxPhPOC n** und b) **SiloxPhPOC n (inv)**. Der Unterschied zwischen beiden Serien ist nur die Ausrichtung des mesogenen Kerns. Die Substanzen mit invertiertem Kern weisen breitere Mesophasen auf.

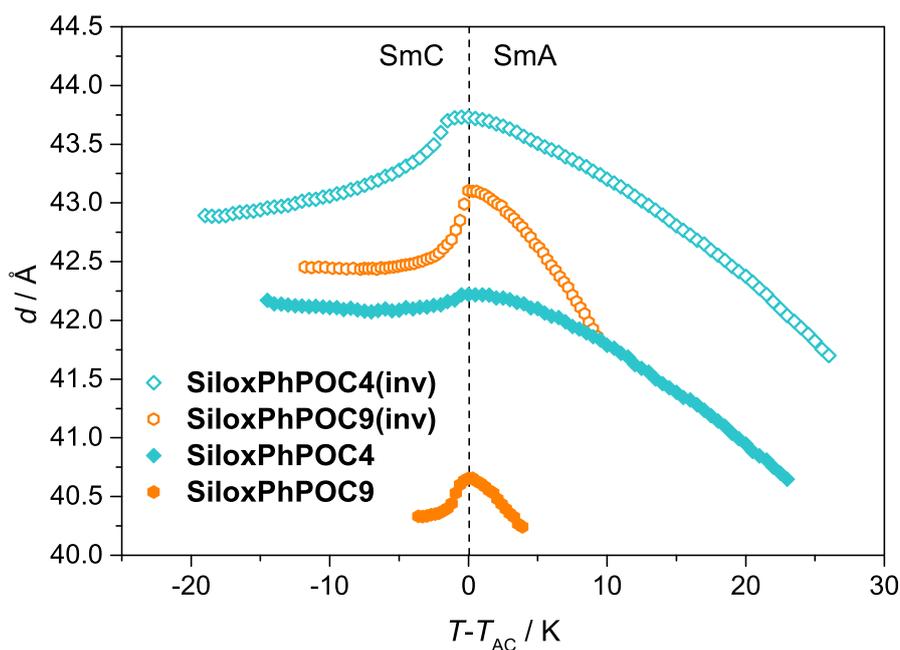


Abbildung 6.18: Vergleich der röntgenographisch bestimmten Schichtdicke d in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$ für die Homologen mit $n = 4, 9$ der Serien **SiloxPhPOC n** und **SiloxPhPOC n (inv)**. Die Invertierung des Kerns hat eine größere absolute Schichtdicke und eine größere maximale Schichtschumpfung zur Folge.

den Organosiloxanen mit kurzer Alkoxykette ist kein signifikanter Unterschied auszumachen. Dagegen zeigen die beiden Substanzen mit $n = 9$ den schon bei den Organocarbosilanen beobachteten Trend, dass die Invertierung des Kerns zu kleineren Neigungswinkeln führt.

Schließlich wird in Tabelle 6.5 die zur Quantifizierung des ‚de Vries‘-Verhaltens verwendete Maßzahl R bei der Temperatur der maximalen Schichtschumpfung verglichen. Da **SiloxPhPOC9** mit $\theta_{opt} = 33.5^\circ$ über einen sehr großen Neigungswinkel verfügt, weist es trotz seiner größeren Schichtschumpfung eine kleinere Maßzahl R als **SiloxPhPOC4** auf. Damit zeigen auch hier die Substanzen der normalen Serie mit $R \leq 0.25$ einen deutlich größeren ‚de Vries‘-Charakter als diejenigen der invertierten Serie mit $R \geq 0.35$.

Als Fazit dieses Abschnitts bleibt festzuhalten, dass die homologe Serie **TriSiPhPOC n** zu den besten ‚de Vries‘-Substanzen zählt. Vor allem **TriSiPhPOC6** weist mit einer niedrigen Maßzahl $R = 0.24$ und einer breiten und bis zu 33°C reichenden SmC-Phase interessante Eigenschaften auf. Bei diesem System handelt es sich um die ersten Organocarbosilane mit ‚de Vries‘-Verhalten, welche nicht die UV-instabile Kohlenstoff-Chlor-Bindung aufweisen. Durch den Vergleich mit der homologen Serie **TriSiPhPOC n (inv)** konnte der Einfluss der unterschiedlichen Ausrichtung des mesogenen Kerns untersucht werden.

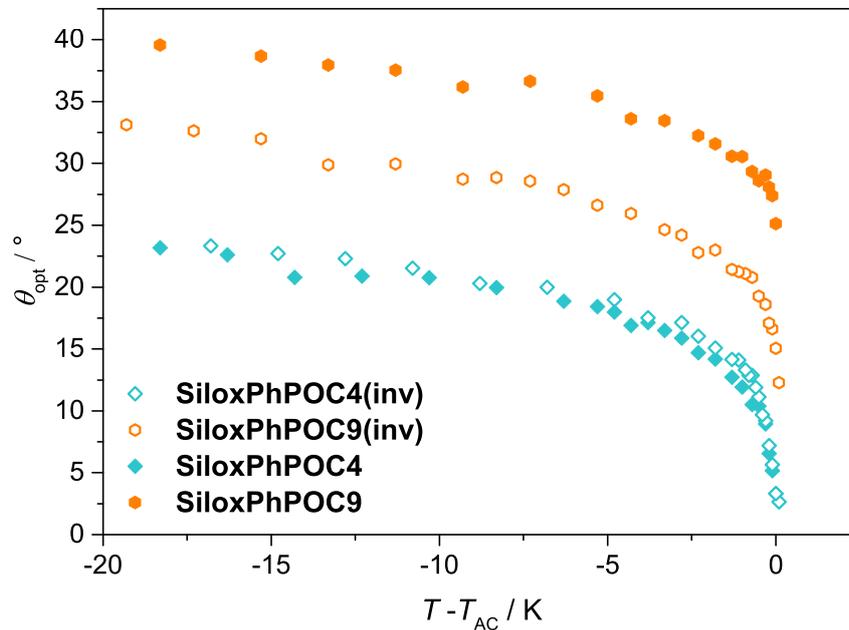


Abbildung 6.19: Auftragung des optischen Direktorneigungswinkels θ_{opt} über der relativen Temperatur $T - T_{\text{AC}}$ für die Homologen mit $n = 4, 9$ der Serien **TriSiPhPOC n** und **TriSiPhPOC n (inv)**. Die beiden kurzen Homologen weisen einen ähnlichen Neigungswinkel auf. Bei den Homologen mit $n = 9$ führt die Invertierung des Kerns ebenso wie bei den Organocarbosilanen zu kleineren Werten von θ_{opt} . Da die SmC-Phase besonders von **TriSiPhPOC9** stark unterkühlt, konnte θ_{opt} im Abkühlen in einem breiteren Temperaturbereich bestimmt werden.

Tabelle 6.5: Vergleich der maximalen Schichtschumpfung S_{max} und der Maßzahl R für die Homologen mit $n = 4, 9$ der Serien **SiloxPhPOC n** und **SiloxPhPOC n (inv)**, berechnet aus der Schichtdicke am SmA-SmC-Phasenübergang d_{AC} und sowohl der Schichtdicke in der SmC-Phase d_{C} als auch dem optischen Direktorneigungswinkel θ_{opt} für die relative Temperatur $T - T_{\text{AC}}$, bei der jeweils die größte Schichtschumpfung auftritt.

Substanz	$T - T_{\text{AC}} / \text{K}$	$d_{\text{AC}} / \text{Å}$	$d_{\text{C}} / \text{Å}$	$S_{\text{max}} / \%$	$\theta_{\text{opt}} / ^\circ$	R
SiloxPhPOC4	-7.0	42.2	42.1	0.34	19.3	0.25
SiloxPhPOC9	-3.3	40.7	40.3	0.80	33.5	0.22
SiloxPhPOC4(inv)	-18.5	43.7	42.9	1.93	24.1	0.47
SiloxPhPOC9(inv)	-7.8	43.1	42.4	1.55	28.7	0.35

Die Invertierung des Kerns führt zu einem monotonen Anstieg des Schmelzpunkts im Gegensatz zu der unregelmäßigen Änderung bei der normalen Serie. Ein weitere Folge der Invertierung des Kerns ist das Auftreten kleinerer optischer Direktorneigungswinkel und größerer maximaler Schichtschumpfungen. In Kombination führt dies zu weniger ausgeprägtem ‚de Vries‘-Verhalten. Überraschenderweise beeinflusst die Ausrichtung des Kerns auch die *absolute* Schichtdicke. Diese ist bei invertiertem Kern signifikant größer. Diese Trends traten auch beim Vergleich der Organosiloxane **SiloxPhPOC n** und **SiloxPhPOC n (inv)** auf.

6.3.2 Untersuchung des Mechanismus der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene unterschiedliche Verhalten der relativen Schichtdicke in Abhängigkeit von der Ausrichtung des mesogenen Kerns wird nun mit Hilfe von 2D-Röntgenmessungen mit dem *NanoStar*-System (siehe Abschnitt 3.4.2) näher untersucht. Die gleichzeitige Bestimmung der smektischen Schichtdicke d , des Orientierungsordnungsparameters S_2 und des Direktorneigungswinkels θ_χ durch Messungen einer *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung des Direktors ermöglicht mit Gleichung 1.11 die Berechnung der effektiven Moleküllänge L_{eff} . Für die bis dahin mit dieser Methode untersuchten vier Organotrisiloxane wurden unterschiedliche Ergebnisse veröffentlicht (siehe Abschnitt 1.3.1). Zwei von Nonnenmacher *et al.* untersuchte Organotrisiloxane zeigten eine konstante effektive Moleküllänge und einen stark temperaturabhängigen Ordnungsparameter [32]. Dagegen erhielten Kumar *et al.* für zwei andere Organotrisiloxane kaum temperaturabhängige Werte von S_2 und dafür stark temperaturabhängige Werte für L_{eff} [48]. Nach diesen Ergebnissen scheint es also zwei verschiedene Mechanismen der ‚de Vries‘-Phasenumwandlung zu geben. Es könnte aber auch sein, dass es sich um Grenzfälle *eines* Mechanismus handelt. Die Anwendung dieser neuen Methode auf weitere Substanzen sollte zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung vom ‚de Vries‘-Typ beitragen. Außerdem sollte sie im konkreten Fall eine Erklärung liefern können, warum die Invertierung des Kerns zu weniger ausgeprägtem ‚de Vries‘-Verhalten führt.

Es wurden 2D-Röntgenmessungen an orientierten Proben der Homologen mit der breitesten SmC-Phase ($n = 6, 8$) der normalen und invertierten Serie der Organocarbosilane durchgeführt. In Abbildung 6.20a und 6.20b ist jeweils ein exemplarisches Röntgenbeugungsbild der SmA- und SmC-Phase von **TriSiPhPOC6** und in Abbildung 6.20c und 6.20d von **TriSiPhPOC6(inv)** zu sehen. Bei beiden Substanzen können ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Das Auftreten von Quasi-Bragg-Reflexen höherer Ordnung weist auf eine hohe Translationsordnung hin. Die Tatsache, dass der Quasi-Bragg-Reflex dritter Ordnung in der SmC-Phase intensiver ist als in der SmA-Phase, impliziert sogar einen Anstieg dieser smektischen Ordnung zur SmC-Phase hin.

Die Beugungsbilder der SmC-Phase zeigen für beide Substanzen weder im Kleinwinkelbereich noch im Weitwinkelbereich eine Verbreiterung der Reflexe in χ -Richtung im Vergleich zur SmA-Phase. Es gelang also für beide Substanzen eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen. Diese selten erreichte Situati-

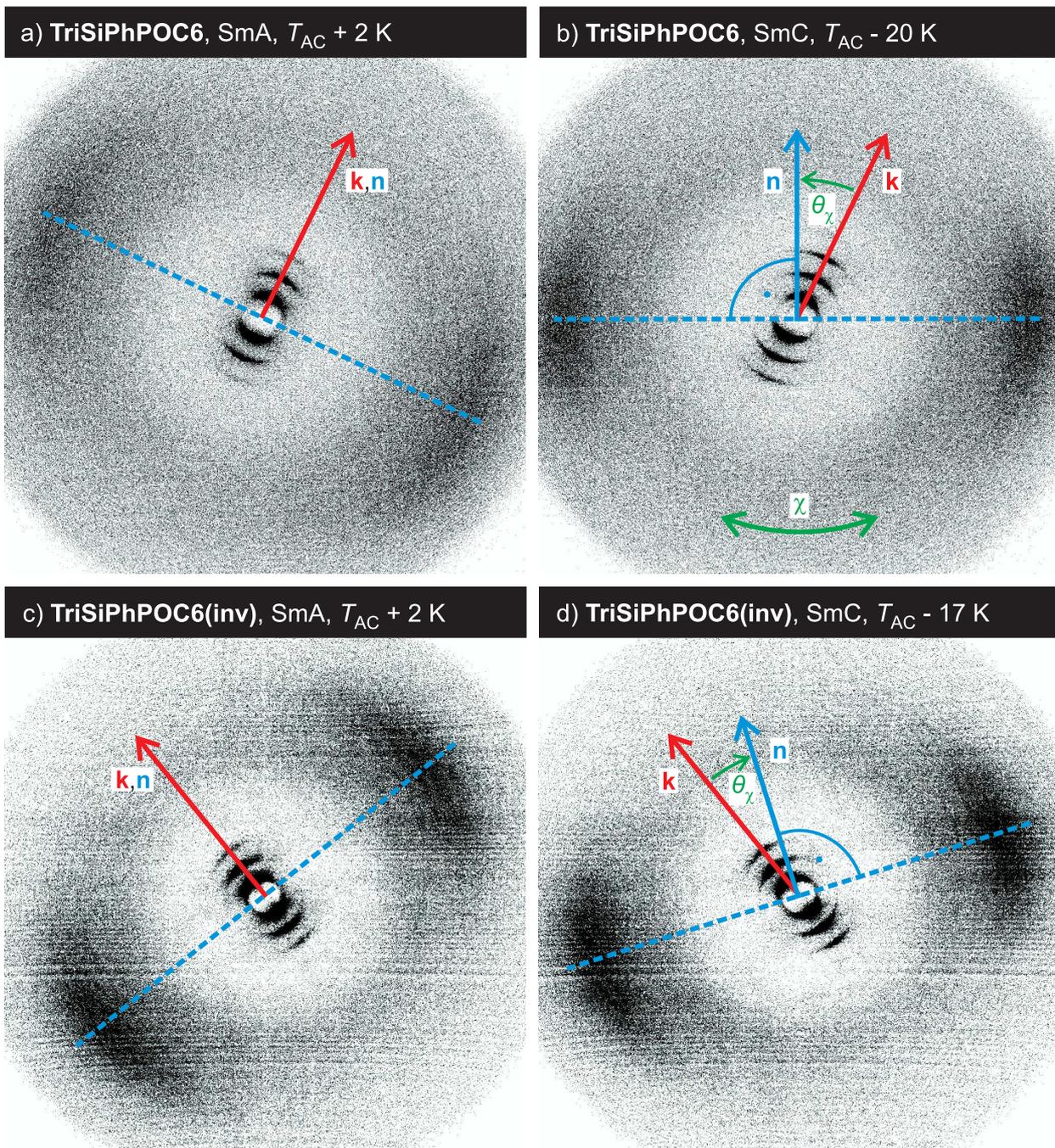


Abbildung 6.20: Vergleich der 2D-Röntgenbeugungsbilder von **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)**, jeweils in der SmA- und SmC-Phase. Da bei beiden Substanzen keine Verbreiterung der Streumaxima in χ -Richtung beobachtet werden kann, gelang es also jeweils eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen. Aus der azimuthalen Rotation des Direktors \mathbf{n} im Vergleich zur Schichtnormalen \mathbf{k} kann deshalb der Direktorneigungswinkel θ_χ ermittelt werden. Die höhere Intensität der Quasi-Bragg-Reflexe höherer Ordnung in der SmC-Phase im Vergleich zur SmA-Phase bedeutet, dass die Translationsordnung in der SmC-Phase höher als in der jeweiligen SmA-Phase ist. Die in den unteren Bildern sichtbaren horizontalen Striche sind Artefakte des Detektors, welche aber die Auswertung kaum beeinträchtigen.

on ermöglicht die Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters auch in der SmC-Phase (siehe Abschnitt 3.4.4). Da außerdem eine azimutale Rotation der Streumaxima im Weitwinkelbereich in der SmC-Phase im Vergleich zur SmA-Phase festzustellen ist, kann der Direktorneigungswinkel θ_χ aus der Differenz zwischen dem Direktor \mathbf{n} und der Schichtnormalen \mathbf{k} bestimmt werden. Es ist zudem eine Kontraktion der Weitwinkelstreuung in χ -Richtung in der SmC-Phase zu beobachten. Es ist also ein deutlicher Anstieg der Orientierungsordnung von der SmA- in die SmC-Phase zu erwarten.

Das zweite, überlagerte Streumaximum im Weitwinkelbereich bei kleineren 2ϑ -Werten ist wie in Abschnitt 6.2.2 nicht einfach zu erkennen. Die Integration entlang 2ϑ für **TriSiPhPOC6** in Abbildung 6.21 bestätigt aber die Existenz dieses durch die Carbosilan-Carbosilan-Abstände verursachten zweiten Streumaximums. Prinzipiell ist es nun möglich, durch die Wahl der Integrationsgrenzen in 2ϑ , die beiden Bestandteile des Moleküls getrennt zu betrachten. Der Integrationsbereich $2\vartheta = 13.0\text{--}16.0^\circ$ beschreibt das Verhalten des Carbosilan-Segments, $2\vartheta = 18.5\text{--}22.1^\circ$ steht für das Kohlenwasserstoff-Segment und das mittlere Verhalten des ganzen Moleküls wird durch Integration im Bereich $2\vartheta = 12.5\text{--}22.1^\circ$ ermittelt. In Abbildung 6.22 sind diese aus der Integration entlang der χ -Richtung mit unterschiedlichen Grenzen in 2ϑ erhaltenen Intensitätsprofile gezeigt. Sowohl für das Kohlenwasserstoff-Segment als auch für das gesamte Molekül werden schöne Intensitätsprofile mit ausgeprägten Maxima und ähnlicher Halbwertsbreite erhalten. Es erfolgt

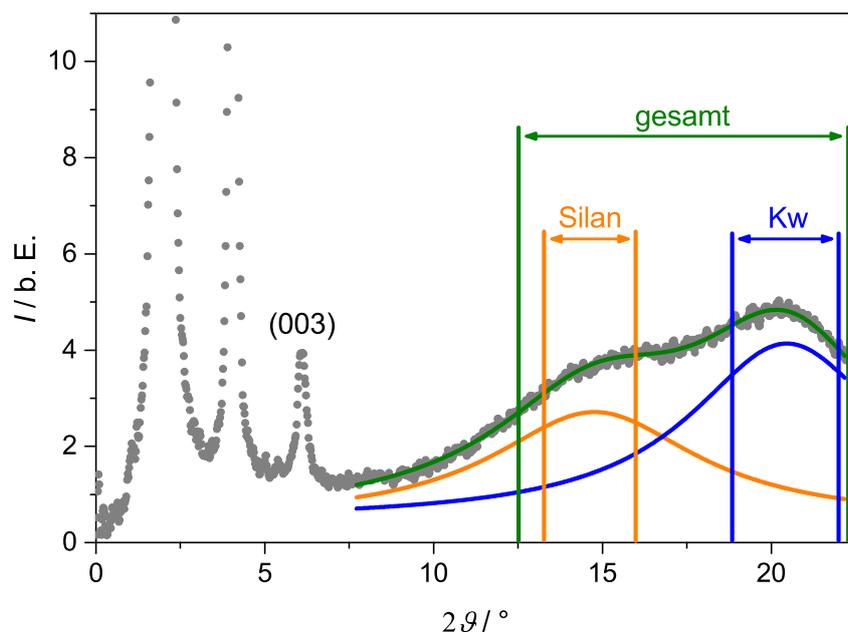


Abbildung 6.21: Intensitätsprofil $I(2\vartheta)$ von **TriSiPhPOC6**. Eingezeichnet sind die Integrationsbereiche, die verwendet wurden, um die Intensitätsprofile $I(\chi)$ verschiedener Molekülsegmente zu erhalten (Silan = Carbosilan-Segment, Kw = Kohlenwasserstoff-Segment, gesamt = gesamtes Molekül).

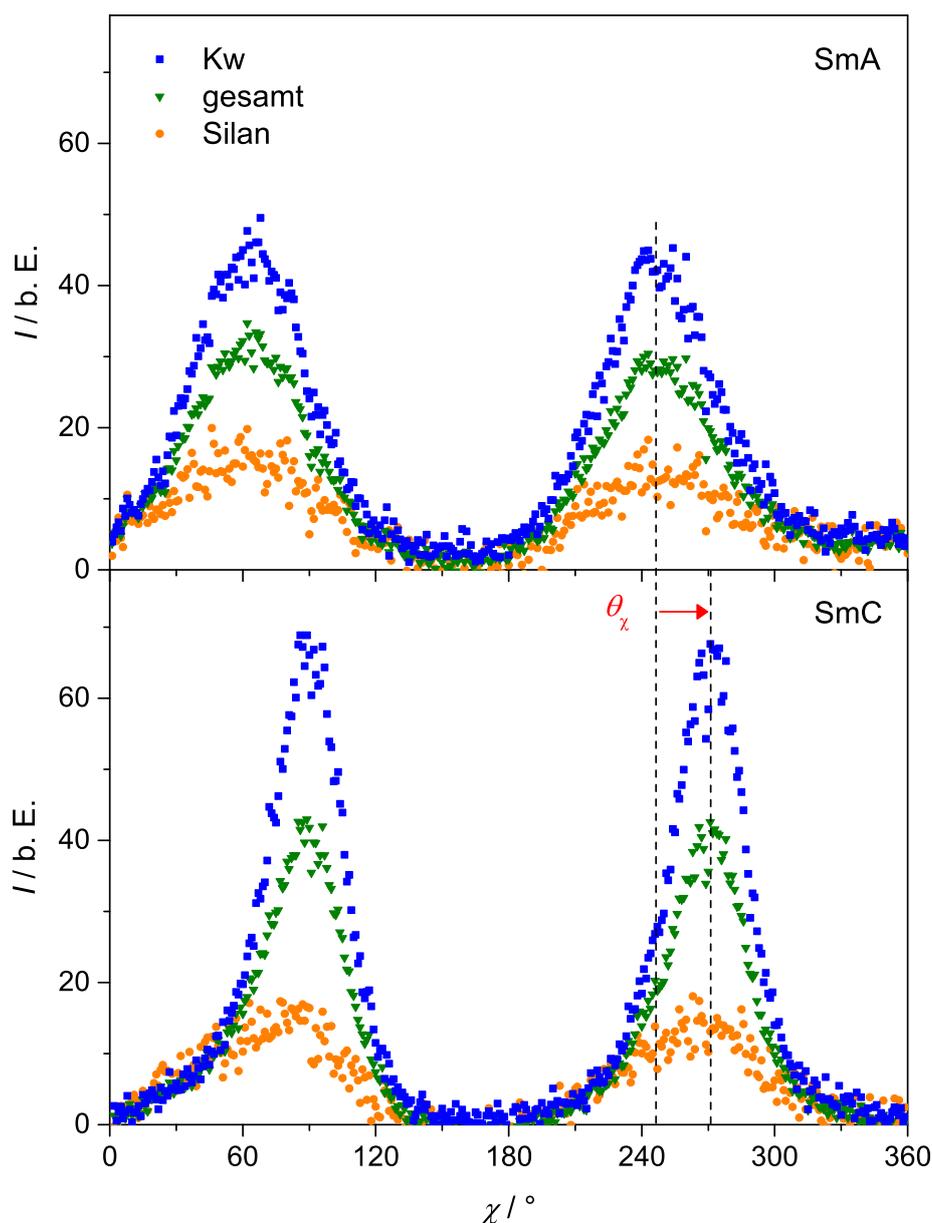


Abbildung 6.22: Intensitätsprofile $I(\chi)$ des Kohlenwasserstoff-Segments (Kw), des Carbosilan-Segments (Silan) und des gesamten Moleküls (gesamt) von **TriSiPhPOC6** mit den in Abbildung 6.21 gezeigten Integrationsgrenzen und abzogener Basislinie. Die Maxima sind in der SmC-Phase um den Neigungswinkel θ_χ im Vergleich zur SmA-Phase verschoben.

jeweils eine ähnlich große, deutliche Verschiebung der Maxima zwischen der SmA- und der SmC-Phase. Dagegen ist das Intensitätsprofil des Carbosilan-Teils ziemlich verrauscht und weist eine größere Halbwertsbreite auf.

Die mit Hilfe der in Abschnitt 3.4.4 beschriebenen Methode aus diesen Profilen berechneten Orientierungsordnungsparameter S_2 sind in Abbildung 6.23 aufgetragen. Der Verlauf des Orientierungsordnungsparameters des gesamten Moleküls wird später noch genauer diskutiert. Die S_2 -Werte des Kohlenwasserstoff-Segments und des gesamten Mo-

leküls sind sehr ähnlich; beide zeigen einen deutlichen Sprung am SmA-SmC-Phasenübergang. Dagegen weist das Carbosilan-Segment deutlich niedrigere Werte auf und der Phasenübergang ist nicht zu erkennen. Es könnte allerdings sein, dass selbst diese niedrige Orientierungsordnung des Carbosilan-Segments nur ein Artefakt ist, da im verwendeten Integrationsbereich auch ein Ausläufer der Streuung des Kohlenwasserstoff-Segments erfasst wird (siehe Abbildung 6.21). Deshalb sind Röntgenmessungen nicht die ideale Methode, um selektiv die Orientierungsordnung eines bestimmten Molekülsegments zu bestimmen. Wenn z. B. selektiv die Orientierungsordnung des mesogenen Kerns bestimmt werden soll, ist die „polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie“ (PRS) die geeignetere Methode [123]. Hier kann gezielt nur *eine* Schwingung, die in diesem Fall nur im Kern vorkommt, untersucht werden.

Um zu überprüfen, ob das Carbosilan-Segment des Moleküls wirklich eine nennenswerte Orientierungsordnung aufweist, werden in Abbildung 6.24 verschiedene Integrationen in 2θ -Richtung miteinander verglichen. In Abbildung 6.24b ist nochmals die Integration über den vollen Bereich $\chi = 0-360^\circ$ mit den beiden Maxima im Weitwinkelbereich gezeigt. Zum Vergleich sind die Intensitätsprofile orthogonal zur Schichtnormalen \mathbf{k} (Ausschnitt C, Abbildung 6.24c) und entlang \mathbf{k} (Ausschnitt D, Abbildung 6.24d) abgebildet. Die Intensität der Streuung des Kohlenwasserstoff-Segments unterscheidet

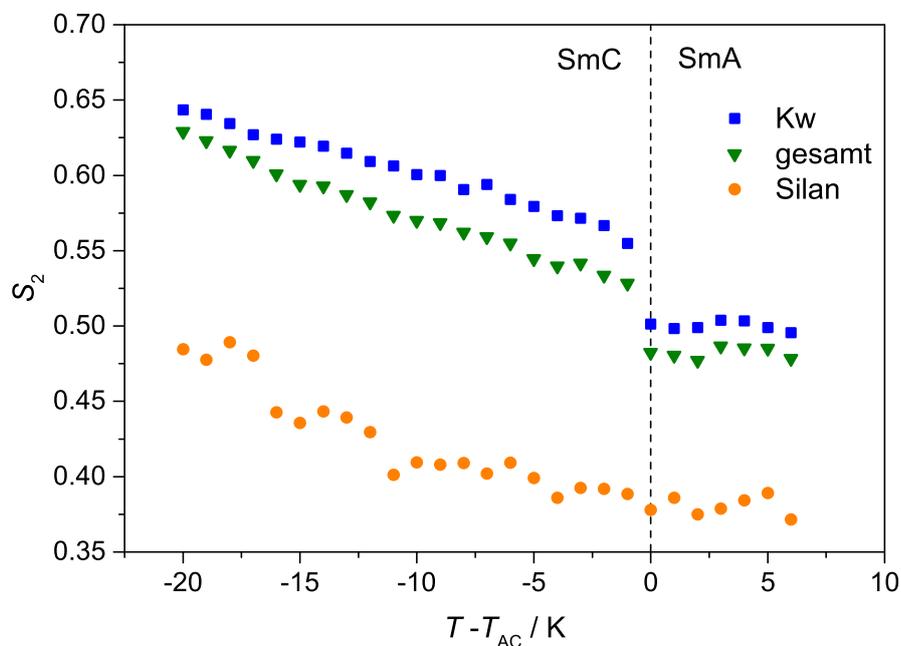


Abbildung 6.23: Auftragung der aus den Integrationen mit den in Abbildung 6.21 gezeigten Grenzen berechneten Orientierungsordnungsparametern S_2 . Die Orientierungsordnung des gesamten Moleküls und des Kohlenwasserstoff-Segments sind ähnlich, wohingegen das Carbosilan-Segment deutlich kleinere S_2 -Werte aufweist.

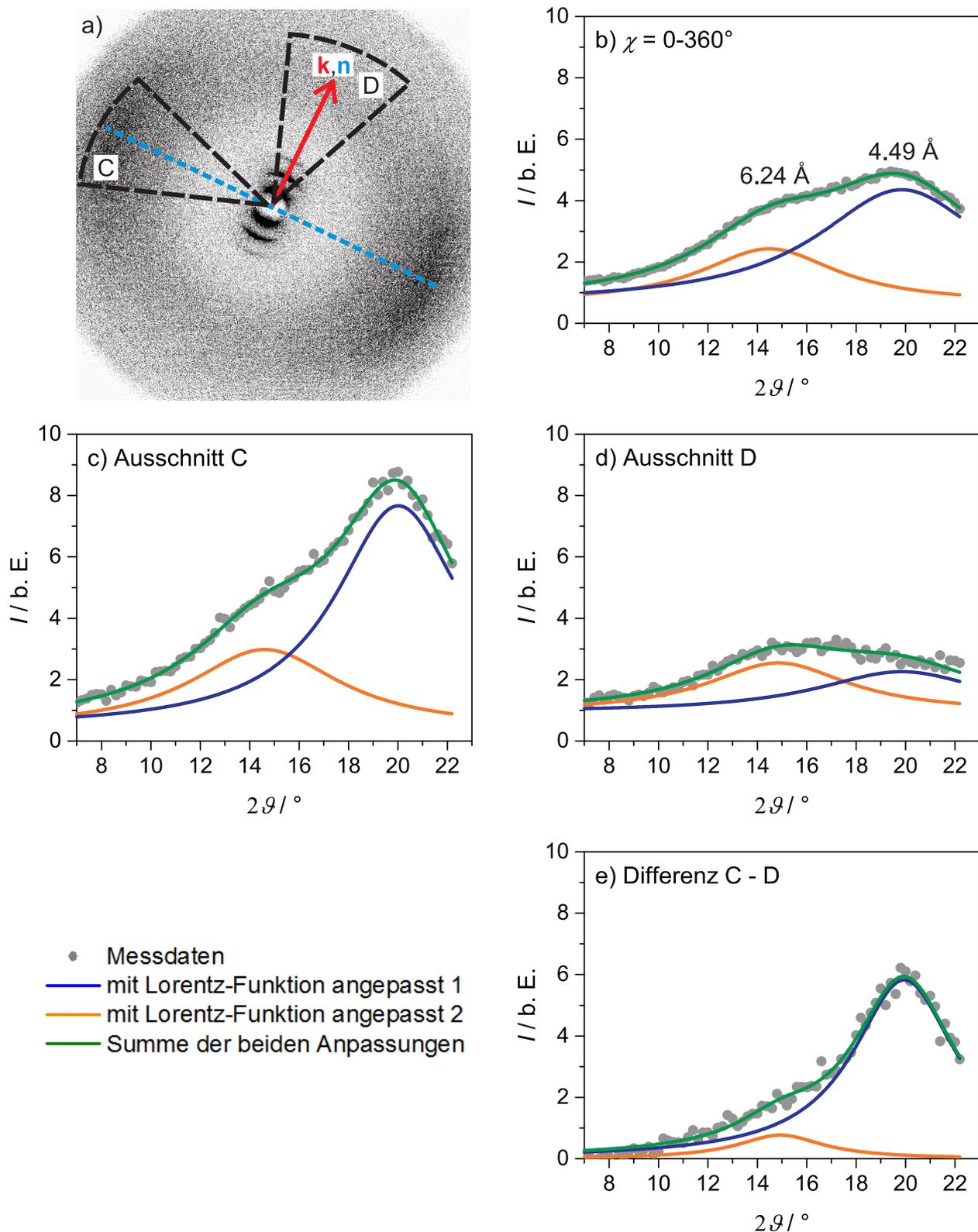


Abbildung 6.24: Vergleich der Intensitätsprofile $I(2\theta)$ in der SmA-Phase über den ganzen χ -Bereich (b) und zweier Ausschnitte (c und d) von **TriSiPhPOC6**. In e) ist die Differenz des Intensitätsprofils des Ausschnitts C minus desjenigen des Ausschnitts D gezeigt. Dabei sind zwei Maxima sichtbar; die Carbonsilan-Teilschicht muss also eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung aufweisen. Die Intensitäten der Ausschnitte sind jeweils auf den vollen χ -Bereich hochgerechnet.

sich wie erwartet deutlich in beiden Ausschnitten, aber auch für das Carbosilan-Segment kann eine leicht höhere Intensität im Ausschnitt D festgestellt werden. Dies wird nochmals in Abbildung 6.24e verdeutlicht. Hier ist die Differenz der Intensitäten der beiden Ausschnitte (Ausschnitt D minus Ausschnitt C) aufgetragen. Würde die Streuung des Carbosilan-Segments überhaupt keine Vorzugsrichtung aufweisen, so dürfte das resultierende Profil nur ein Maximum im Bereich der Streuung des Kohlenwasserstoff-Segments zeigen. Tatsächlich sind in diesem Diagramm aber *zwei* Maxima zu sehen. Die Carbosilan-Teilschicht weist also tatsächlich eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung auf, wie anhand der niedrigen S_2 -Werte in Abbildung 6.23 erwartet wurde.

Nachdem nun gezeigt wurde, dass es prinzipiell möglich ist, die Orientierungsordnung der einzelnen Bestandteile eines Moleküls ungefähr zu bestimmen und dass auch das Carbosilan-Segment des Moleküls eine kleine Orientierungsordnung aufweist, wird im Folgenden der Orientierungsordnungsparameter S_2 des gesamten Moleküls verwendet. Der Grund dafür ist, dass S_2 mit dem Direktorneigungswinkel θ_χ , der Schichtdicke d und der mit Gleichung 1.11 daraus berechneten effektiven Moleküllänge L_{eff} - alles Größen, die sich auf das *gesamte* Molekül beziehen - verglichen wird. Eine Übersicht über diese vier Größen für die beiden Substanzen **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)** gibt Abbildung 6.25.

Es gibt weder im Verhalten des Direktorneigungswinkels $\theta_\chi(T)$ noch des Orientierungsordnungsparameters einen großen Unterschied zwischen den beiden Substanzen. $S_2(T)$ zeigt ein vergleichbares Verhalten wie die ‚de Vries‘-Substanz **TriSiPhTzOC3Cl** in Abschnitt 6.2.2. Die Werte in der SmA-Phase sind, wie bei den meisten Substanzen mit ‚de Vries‘-Verhalten, sehr niedrig. Am SmA-SmC-Phasenübergang erfolgt ein sprunghafter Anstieg und mit sinkender Temperatur nimmt dann die Orientierungsordnung immer weiter zu. Die Schichtdicke weist, wie schon beschrieben, für **TriSiPhPOC6(inv)** eine monotone Abnahme in der SmC-Phase auf, wogegen die maximale Schichtschumpfung bei **TriSiPhPOC6** deutlich kleiner ist und d nach dem Minimum wieder ansteigt. Neben der Schichtdicke ist auch im Verhalten der effektiven Moleküllänge ein Unterschied zwischen beiden Flüssigkristallen festzustellen. Im Falle von **TriSiPhPOC6** nimmt L_{eff} in der SmC-Phase stärker zu als beim Molekül mit invertiertem Kern. L_{eff} ist jedoch bei beiden Organocarbosilanen temperaturabhängig. Diese *Kombination* aus temperaturabhängigem Orientierungsordnungsparameter *und* temperaturabhängiger effektiver Moleküllänge unterscheidet sich vom bisher für Organosiloxane in der Literatur beschriebenen Verhalten. Nonnenmacher *et al.* haben ‚de Vries‘-Substanzen mit temperaturabhängigem Orientierungsordnungsparameter und *konstanter* effektiven Moleküllänge gefun-

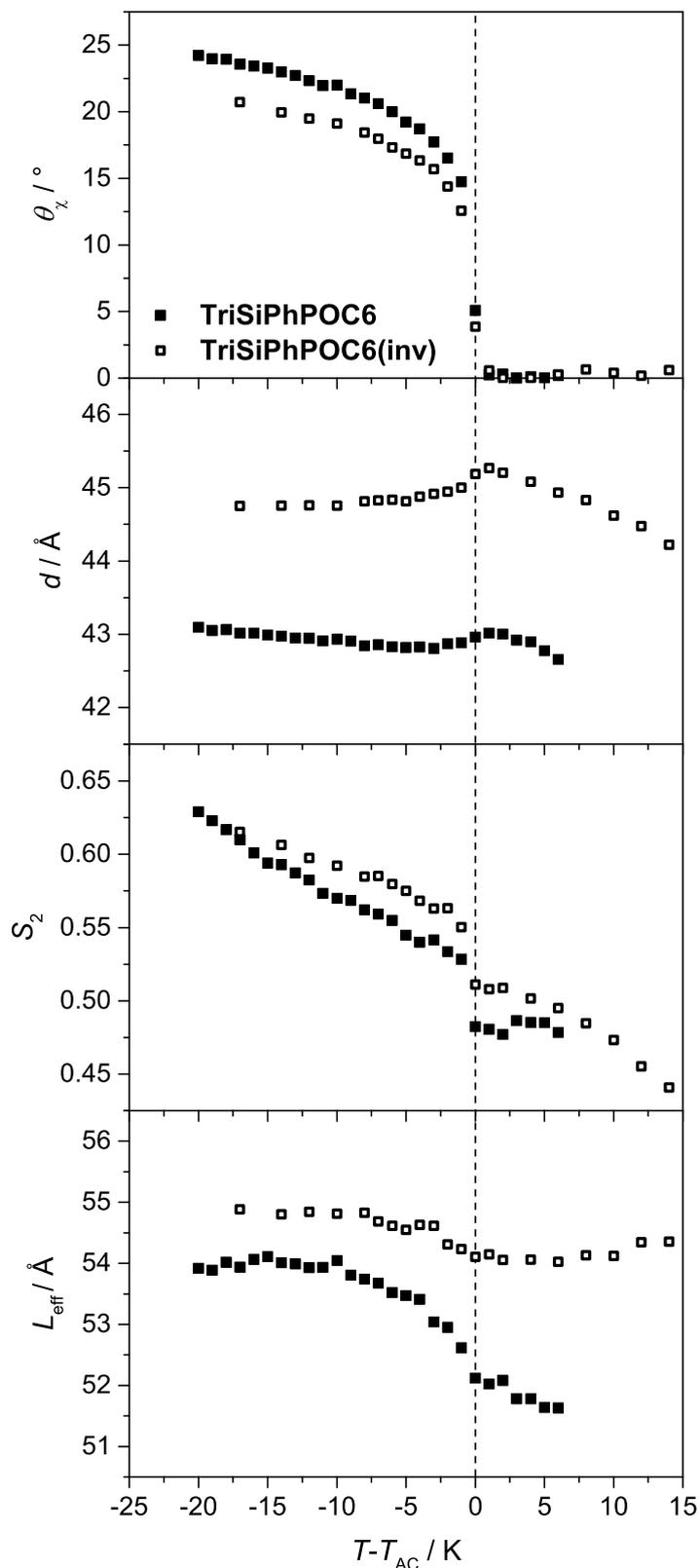


Abbildung 6.25: Vergleich der Auswertung der 2D-Röntgenmessungen von **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)**. Dazu wurden der Direktorneigungswinkel θ_χ , die Schichtdicke d , der Orientierungsordnungsparameter S_2 und die effektive Moleküllänge L_{eff} über der relativen Temperatur aufgetragen. Erläuterung siehe Text.

den [32], wohingegen Kumar *et al.* einen nahezu konstanten Orientierungsordnungsparameter und eine stark *temperaturabhängige* effektive Moleküllänge beschreiben [48].

Mit den vier bestimmten Größen θ_χ , d , S_2 und L_{eff} kann nun der Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung der beiden Flüssigkristalle verglichen werden. Dazu werden die verschiedenen Beiträge zur smektischen Schichtdicke nach Umformen von Gleichung 1.11:

$$d = L_{\text{eff}} \left(\frac{S_2 + 2}{3} \right) \cos \theta_\chi \quad (6.3)$$

berechnet.

In Abbildung 6.26 ist dies für die Substanz mit normaler Ausrichtung des Kerns gezeigt. Zunächst werden die effektive Moleküllänge und der Orientierungsordnungsparameter als konstant angenommen. Für sie wird jeweils der Wert am Phasenübergang verwendet ($S_2(T_{\text{AC}})$, $L_{\text{eff}}(T_{\text{AC}})$) und nur für den Neigungswinkel werden die tatsächlich ermittelten temperaturabhängigen Werte $\theta_\chi(T)$ eingesetzt. So wird der Beitrag des kollektiven Neigens der Moleküle auf die smektische Schichtdicke ermittelt. Dies entspricht einem konventionellen SmA-SmC-Phasenübergang und führt erwartungsgemäß

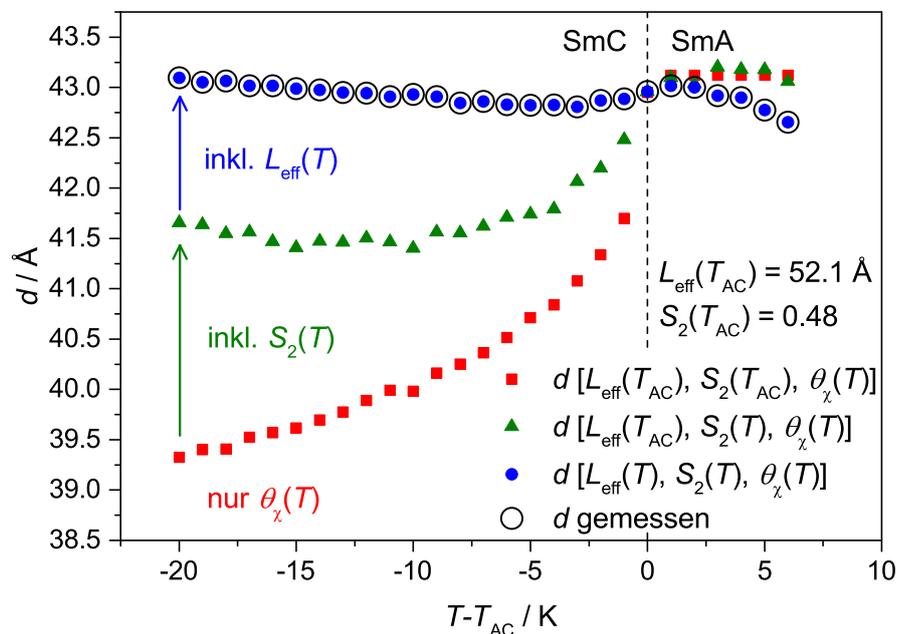


Abbildung 6.26: Auftragung der Beiträge der temperaturabhängigen Änderung des Direktorneigungswinkels $\theta_\chi(T)$, des Orientierungsordnungsparameters $S_2(T)$ und der effektiven Moleküllänge $L_{\text{eff}}(T)$ zur gemessenen Schichtdicke d für **TriSiPhPOC6**. Die unterschiedlichen Beiträge werden mit Gleichung 6.3 berechnet. Bei dieser Substanz wird die vom Neigungswinkel verursachte Schichtschumpfung ungefähr zur einen Hälfte durch den Anstieg der Orientierungsordnung und zur anderen Hälfte durch die Zunahme der effektiven Moleküllänge kompensiert.

zu einer starken Schichtschumpfung (siehe Gleichung 1.7). Wenn zusätzlich die Temperaturabhängigkeit von $S_2(T)$ berücksichtigt wird, so kann der Beitrag der steigenden Orientierungsordnung veranschaulicht werden. Dieser dem reinen ‚de Vries‘-Modell entsprechende Effekt kompensiert die Schichtschumpfung aufgrund des Neigens um ungefähr die Hälfte. Das zusätzliche Einsetzen der temperaturabhängigen Werte von $L_{\text{eff}}(T)$ führt dann zur vollständigen Kompensation der Schichtschumpfung (und zu den gemessenen Werten der Schichtdicke). Bei dieser Substanz wird die Schichtschumpfung also ungefähr zur einen Hälfte durch den Anstieg der Orientierungsordnung und zur anderen Hälfte durch den Zunahme der effektiven Moleküllänge kompensiert.

Nach dem gleichen Verfahren wird in Abbildung 6.27 der Mechanismus für den Flüssigkristall mit invertiertem Kern (**TriSiPhPOC6(inv)**) beschrieben. Wieder wird die vom zunehmenden Direktorneigungswinkel verursachte Schichtschumpfung ungefähr zur Hälfte durch einen Anstieg von $S_2(T)$ ausgeglichen. Bei dieser Substanz reicht allerdings der nur sehr kleine Anstieg von $L_{\text{eff}}(T)$ *nicht* aus, um die Schichtschumpfung vollständig zu kompensieren.

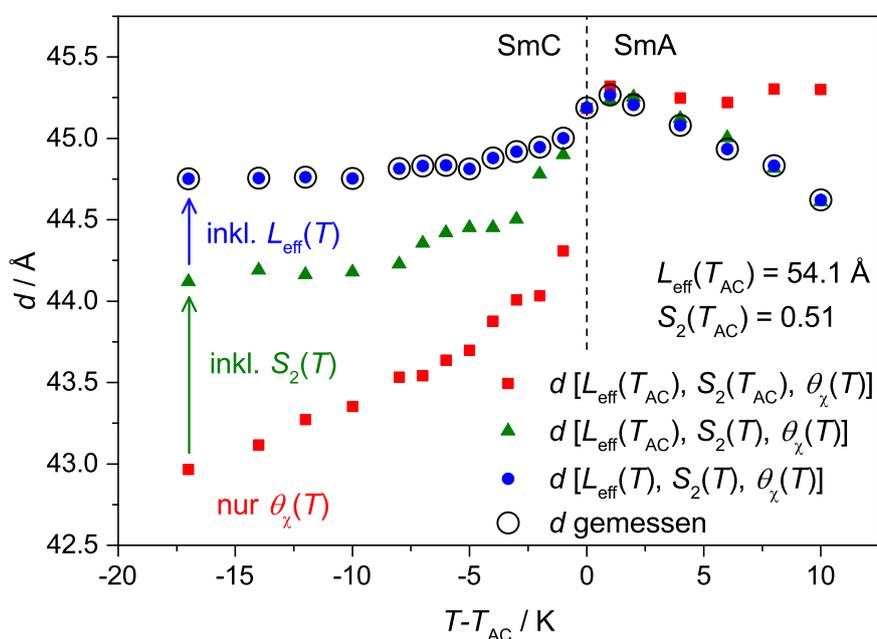


Abbildung 6.27: Auftragung der Beiträge der temperaturabhängigen Änderung des Direktorneigungswinkels $\theta_{\chi}(T)$, des Orientierungsordnungsparameters $S_2(T)$ und der effektiven Moleküllänge $L_{\text{eff}}(T)$ zur experimentell bestimmten Schichtdicke d für **TriSiPhPOC6**. Die jeweiligen Beiträge werden mit Gleichung 6.3 berechnet. Bei dieser Substanz mit invertierter Ausrichtung des Kerns reicht die Kombination aus ansteigender Orientierungsordnung und wenig zunehmender effektiven Moleküllänge nicht aus, um die Schichtschumpfung vollständig zu kompensieren.

Der Vergleich des Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Ausrichtung des mesogenen Kerns zeigt, dass vor allem das unterschiedliche Verhalten der effektiven Moleküllänge zu anderem Verhalten der Schichtdicke und damit zu unterschiedlich ausgeprägtem ‚de Vries‘-Charakter führt. Bei Invertierung des Kerns nimmt S_2 zwar ähnlich stark zu, aber L_{eff} zeigt nur einen kleinen Anstieg zu tieferen Temperaturen hin. Infolgedessen reicht die Kombination aus beiden Effekten nicht aus, um die Schichtschumpfung vollständig zu kompensieren.

Allerdings weisen beide Substanzen eine *Kombination* aus temperaturabhängigem Orientierungsordnungsparameter *und* temperaturabhängiger effektiver Moleküllänge auf. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von den bisher für Organosiloxane veröffentlichten Ergebnissen [32, 48]. Dort war stets nur einer dieser beiden Parameter stark temperaturabhängig, während der andere jeweils nahezu konstant war. Es sieht also tatsächlich so aus, als handele es sich dabei nur um Grenzfälle *eines* Mechanismus und als läge das Verhalten dieser hier untersuchten Organocarbosilane zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Es ist interessant zu sehen, dass die von Kumar *et al.* untersuchten ‚de Vries‘-Organosiloxane **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC9** dem hier verwendeten Organocarbosilan **TriSi-PhPOC6** sehr ähnlich sind und trotzdem einen anderen Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung aufweisen [48]. Um diesen Unterschied zu verstehen und zu untersuchen, ob die Auswirkung der Invertierung des mesogenen Kerns auf diesen Mechanismus bei Organosiloxanen identisch ist, wurden auch 2D-Röntgenmessungen an diesen beiden Organosiloxanen und den analogen Vertretern mit invertiertem Kern durchgeführt.

Exemplarische Röntgenbeugungsbilder der SmA- und SmC-Phase von **SiloxPhPOC4** sind in Abbildung 6.28a und 6.28b und von **SiloxPhPOC4(inv)** in Abbildung 6.28c und 6.28d gezeigt. Wie bei den Organocarbosilanen sehen die Röntgenbilder der normalen und invertierten Serie ähnlich aus. Auch hier weist das Vorhandensein von Quasi-Bragg-Reflexen höherer Ordnung auf eine hohe smektische Ordnung hin. Die Zunahme der Intensität des Quasi-Bragg-Reflexes dritter Ordnung von der SmA- in die SmC-Phase zeigt einen weiteren Anstieg dieser Translationsordnung.

In keinem der beiden Röntgenbilder der SmC-Phase ist eine Verbreiterung der Streumaxima in χ -Richtung im Kleinwinkelbereich oder Weitwinkelbereich im Vergleich zur SmA-Phase zu erkennen. Dies belegt, dass jeweils eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung untersucht wird. Somit kann auch in der SmC-Phase der Orientierungs-

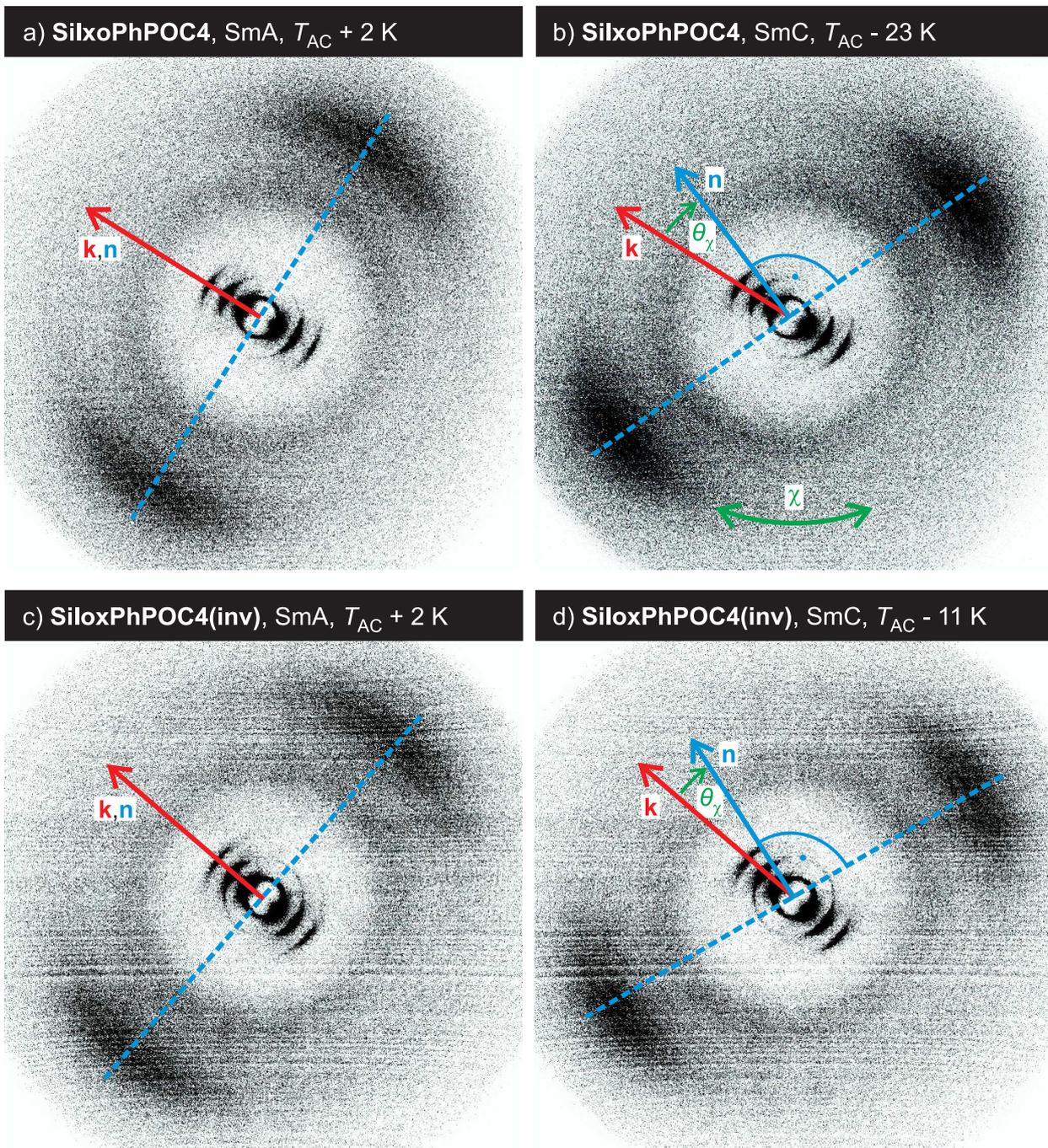


Abbildung 6.28: Vergleich der 2D-Röntgenbeugungsbilder von **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC4(inv)**, jeweils in der SmA- und SmC-Phase. Bei keiner der beiden Substanzen kann eine Verbreiterung der Streumaxima in χ -Richtung beobachtet werden; es gelang also jeweils eine *Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung mit dem Röntgenstrahl zu treffen. Deshalb kann aus der azimuthalen Rotation des Direktors \mathbf{n} im Vergleich zur Schichtnormalen \mathbf{k} der Direktorneigungswinkel θ_χ ermittelt werden. Bei beiden Organosiloxanen ist im Weitwinkelbereich deutlich eine diffuse, ringförmige Streuung zu erkennen, welche die mittleren Abstände der Siloxan-Segmente widerspiegelt. Die im unteren Bild sichtbaren horizontalen Striche sind Artefakte des Detektors, welche aber die Auswertung kaum beeinträchtigen.

ordnungsparameter quantitativ bestimmt werden. Beim Vergleich der Beugungsbilder ist eine Kontraktion der Weitwinkelstreuung in χ -Richtung in der SmC-Phase zu beobachten. Es ist also ein deutlicher Anstieg der Orientierungsordnung von der SmA- in die SmC-Phase zu erwarten. Da außerdem eine azimutale Rotation der Streumaxima im Weitwinkelbereich in der SmC-Phase im Vergleich zur SmA-Phase festzustellen ist, kann der Direktorneigungswinkel θ_χ aus der Differenz zwischen der Winkelposition des Direktors \mathbf{n} und der Schichtnormalen \mathbf{k} bestimmt werden.

Im Unterschied zu den Organocarbosilanen ist bei diesen Organosiloxanen deutlich eine diffuse, ringförmige Streuung im Weitwinkelbereich auszumachen, welche die mittleren Abstände in der nanosegregierten Siloxan-Teilschicht widerspiegelt. Diese Streuung ist deutlicher zu sehen als bei den Organocarbosilanen, da sie in größerem Winkelabstand zur Streuung der Kohlenwasserstoff-Segmente auftritt und die Siloxan-Endgruppe eine größere Elektronendichte aufweist. Das Intensitätsprofil aus der Integration der Weitwinkelstreuung über den vollen Winkelbereich $\chi = 0-360^\circ$ von **SiloxPhPOC4** ist in Abbildung 6.29a zu sehen. Der Abstand zwischen den Kohlenwasserstoff-Segmenten der Moleküle ist mit $w_{\text{KW}} = 4.47 \text{ \AA}$ dem bei **TriSiPhPOC6** ($w_{\text{KW}} = 4.49 \text{ \AA}$) sehr ähnlich. Dagegen weist der Abstand der Siloxan-Segmente mit $w_{\text{Silox}} = 6.91 \text{ \AA}$ einen größeren Wert auf, als für das Organocarbosilan erhalten ($w_{\text{Silan}} = 6.24 \text{ \AA}$).

Die Überprüfung, ob diese diffuse Streuung eine Vorzugsrichtung aufweist, erfolgt durch den Vergleich der Intensitätsprofile orthogonal zur Schichtnormalen \mathbf{k} (Ausschnitt C, Abbildung 6.29c) und entlang \mathbf{k} (Ausschnitt D, Abbildung 6.29d). Die Intensität der Streuung des Kohlenwasserstoff-Segments unterscheidet sich wie erwartet deutlich in beiden Ausschnitten, aber auch für das Siloxan-Segment kann eine leicht höhere Intensität entlang \mathbf{k} festgestellt werden. Das Auftreten von *zwei* Maxima bei Auftragung der Differenz der Intensitäten der beiden Ausschnitte (Ausschnitt D minus Ausschnitt C) in Abbildung 6.29e zeigt, dass die Siloxan-Streuung in der Tat eine gewisse Vorzugsrichtung aufweist. Dies bestätigt die von Kumar *et al.* gemachten Beobachtungen [124].

Abbildung 6.30 bietet einen Überblick über die vier für **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC4(inv)** aus den Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten Größen: Direktorneigungswinkel θ_χ , Schichtdicke d , Orientierungsordnungsparameter S_2 und effektive Moleküllänge L_{eff} . Ähnlich wie bei den Organocarbosilanen ist auch zwischen diesen Substanzen sowohl im Verhalten von θ_χ als auch von S_2 kein großer Unterschied auszumachen. Unabhängig von der Ausrichtung des mesogenen Kerns sind die Werte in der SmA-Phase ziemlich niedrig und nehmen mit abnehmender Temperatur in der SmC-Phase immer weiter zu. Bei normaler Ausrichtung des Kerns ist die Orientierungsordnung insgesamt

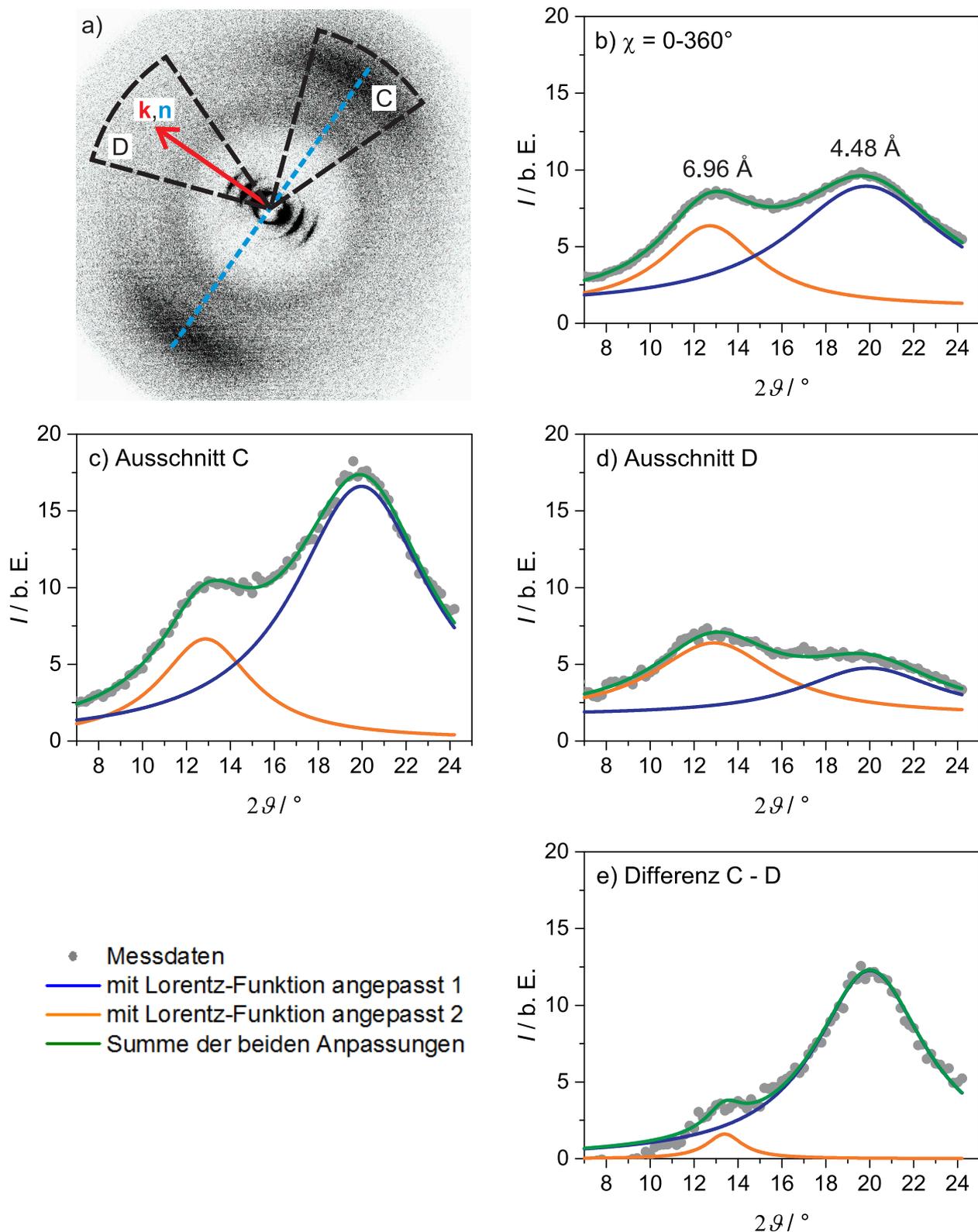


Abbildung 6.29: Vergleich der Intensitätsprofile $I(2\theta)$ über den ganzen χ -Bereich (b) und zweier Ausschnitte (c und d) von **SiloxPhPOC4**. In e) ist die Differenz des Intensitätsprofils des Ausschnitts C minus desjenigen des Ausschnitts D gezeigt. Da zwei Streumaxima zu sehen sind, muss die Siloxan-Teilschicht also eine gewisse Vorzugsrichtung aufweisen. Die Intensitäten der Ausschnitte sind jeweils auf den vollen χ -Bereich hochgerechnet.

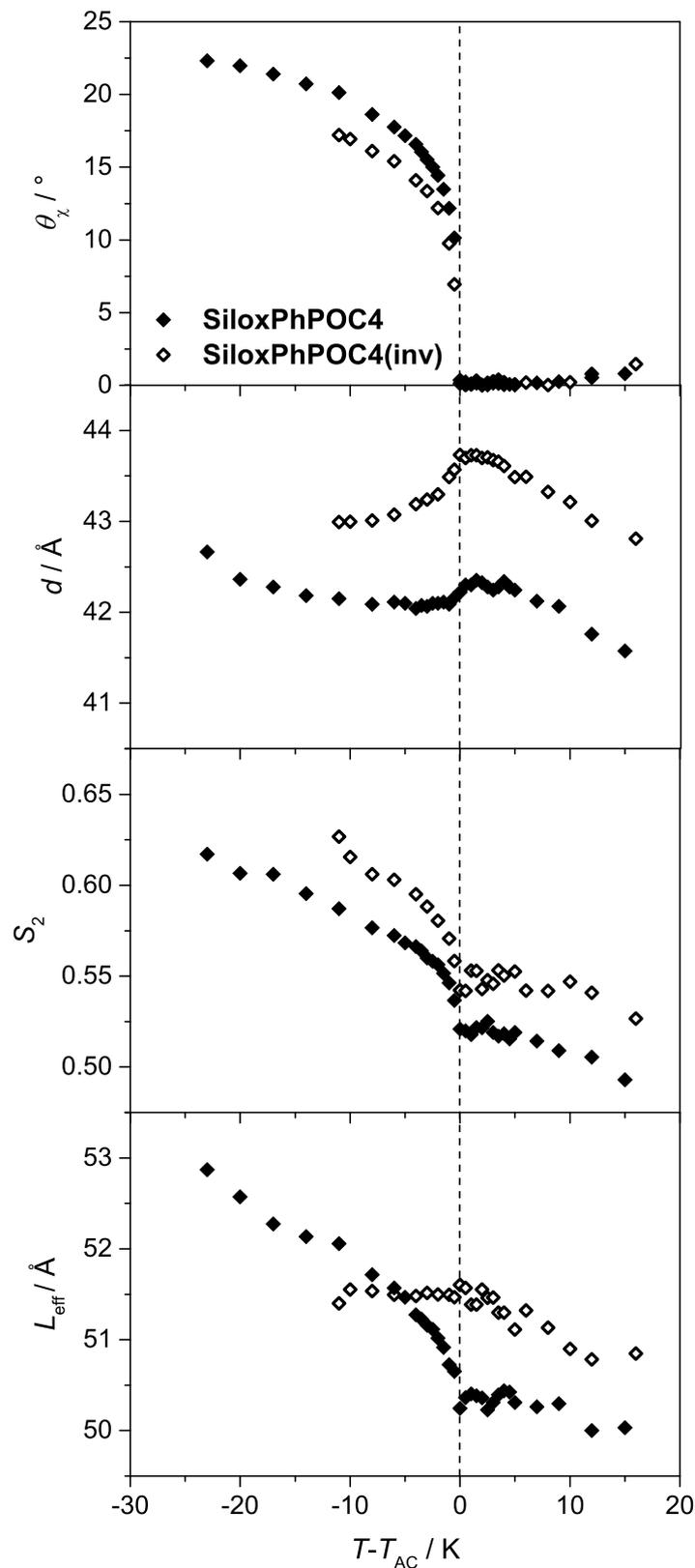


Abbildung 6.30: Übersicht über die Auswertung der 2D-Röntgenmessungen von **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC4(inv)**. Dazu wurden der Direktorneigungswinkel θ_{χ} , die Schichtdicke d , der Orientierungsordnungsparameter S_2 und die effektive Moleküllänge L_{eff} über der relativen Temperatur aufgetragen. Erläuterung siehe Text.

ein wenig geringer. Der deutliche Unterschied im Verhalten der Schichtdicke, mit einer größeren maximalen Schichtschumpfung ohne erneute Expansion bei invertierter Ausrichtung des Kerns, findet sich auch hier vor allem im Verlauf der effektiven Moleküllänge wieder. Während diese bei **SiloxPhPOC4** zu tieferen Temperaturen hin erheblich zunimmt, ist beim Vertreter der invertierten Serie nur in der SmA-Phase ein kleiner Anstieg zu beobachten, wohingegen L_{eff} in der SmC-Phase praktisch konstant ist.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der temperaturabhängigen Änderung des Direktorneigungswinkels, der Orientierungsordnung und der effektiven Moleküllänge auf die smektische Schichtdicke wurden jeweils mit Gleichung 6.3 die verschiedenen Beiträge berechnet. Das für **SiloxPhPOC4** resultierende Diagramm ist in Abbildung 6.31 gezeigt. Ähnlich wie beim Organocarbosilan der normalen Serie wird die Schichtschumpfung etwa zur einen Hälfte durch den Anstieg der Orientierungsordnung und zur anderen Hälfte durch den Anstieg der effektiven Moleküllänge ausgeglichen.

In Abbildung 6.32 ist das Ergebnis dieser Vorgehensweise für das Organosiloxan der invertierten Serie illustriert. Wieder liefert der Anstieg von $S_2(T)$ einen signifikanten Bei-

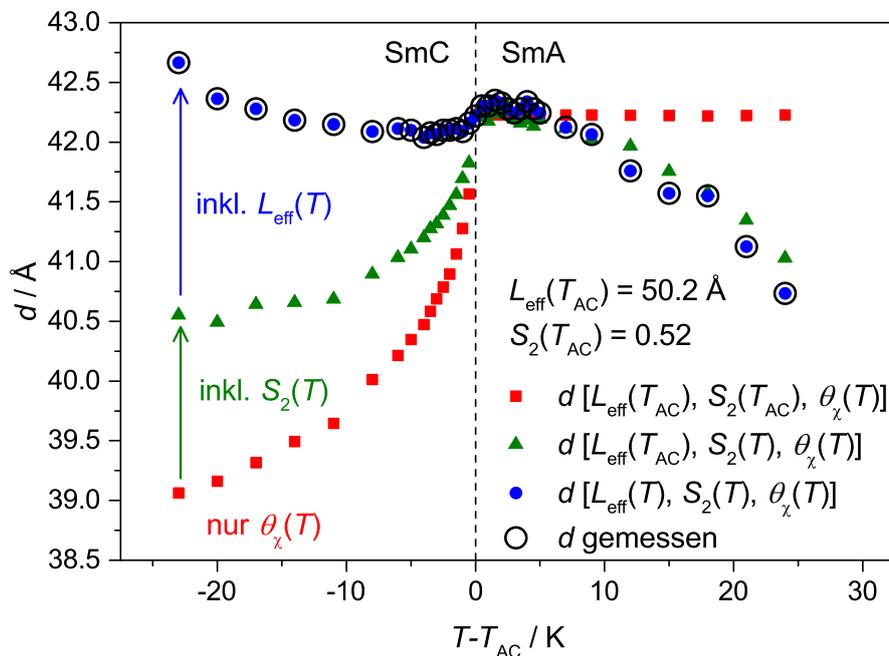


Abbildung 6.31: Auftragung der Beiträge der temperaturabhängigen Änderung des Direktorneigungswinkels $\theta_\chi(T)$, des Orientierungsordnungsparameters $S_2(T)$ und der effektiven Moleküllänge $L_{\text{eff}}(T)$ zur experimentell ermittelten Schichtdicke d für **SiloxPhPOC4**. Die jeweiligen Beiträge werden mit Gleichung 6.3 berechnet. Die vom Direktorneigungswinkel verursachte Schichtschumpfung wird ungefähr zur einen Hälfte durch den Anstieg der Orientierungsordnung und zur anderen Hälfte durch die Zunahme der effektiven Moleküllänge kompensiert.

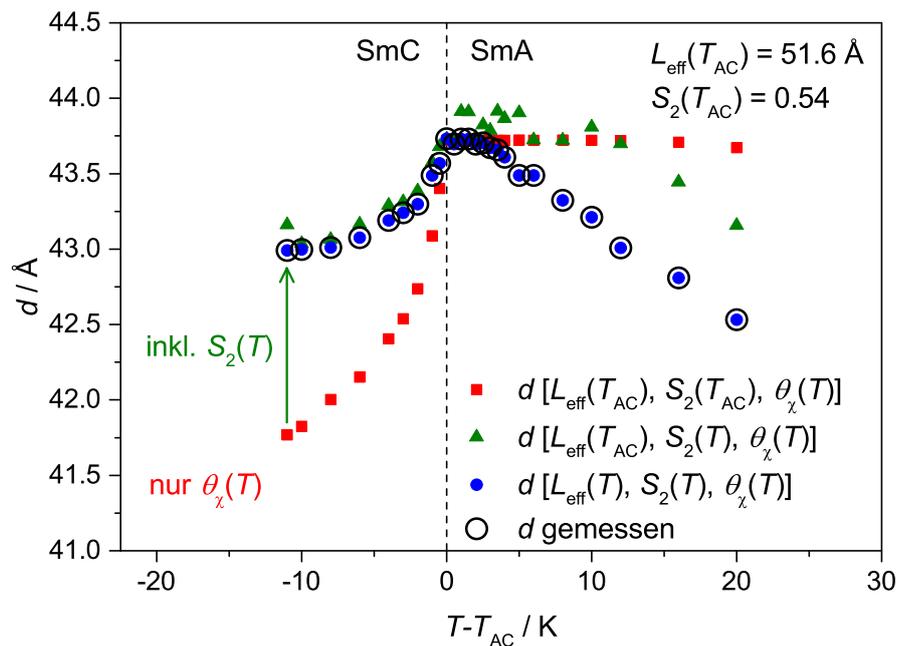


Abbildung 6.32: Veranschaulichung der mit Gleichung 6.3 berechneten Beiträge der temperaturabhängigen Änderung des Direktorneigungswinkels $\theta_\chi(T)$, des Orientierungsordnungsparameters $S_2(T)$ und der effektiven Moleküllänge $L_{\text{eff}}(T)$ zur gemessenen Schichtdicke d für **SiloxPhP-OC4(inv)**. Der Anstieg der Orientierungsordnung genügt nicht, um die vom Direktorneigungswinkel verursachte Schichtschumpfung vollständig auszugleichen. Da die effektive Moleküllänge in der SmC-Phase praktisch konstant ist, trägt sie nicht zur Kompensation bei.

trag zum Ausgleich der Schichtschumpfung. Allerdings ist hier die effektive Moleküllänge in der SmC-Phase praktisch konstant, sie liefert also keinerlei Beitrag und deshalb kann die Schichtschumpfung nicht völlig kompensiert werden.

Bei diesen Messungen wurde also überraschenderweise auch für die Organosiloxane ein stark *temperaturabhängiger* Orientierungsordnungsparameter bestimmt, wohingegen Kumar *et al.* für **SiloxPhPOC4** und **SiloxPhPOC9** fast konstante Werte erhalten hatten. Um zu prüfen, welches Verhalten eher die Realität beschreibt, werden diese beiden voneinander abweichenden Ergebnisse nun für **SiloxPhPOC9** mit den Resultaten zweier anderer Messmethoden verglichen.

In Abbildung 6.33 sind die in dieser Arbeit über das gesamte Molekül gemittelten und die von Kumar *et al.* für das Kohlenwasserstoff-Segment dieses Moleküls [48] bestimmten Ordnungsparameter S_2 zu sehen. Beide Messungen erfolgten im Abkühlen. Kumar *et al.* geben in ihrer Veröffentlichung Ordnungsparameter für zwei SmC-Domänen mit verschiedener Neigungsrichtung an. Hier ist in der SmC-Phase jeweils der Mittelwert aus beiden Domänen abgebildet. Diese zwei aus 2D-Röntgenmessungen bestimmten Orientierungsordnungsparameter werden mit von Alberto Sanchez Castillo mit Hilfe der Me-

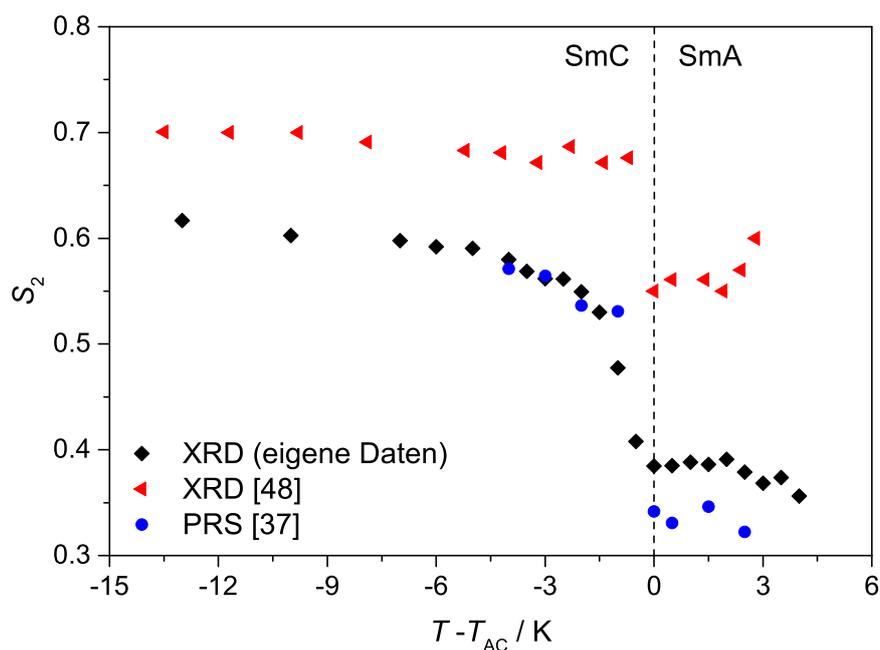


Abbildung 6.33: Vergleich der in dieser Arbeit und von Kumar *et al.* [48] aus Röntgenmessungen (XRD) ermittelten Orientierungsordnungsparametern S_2 mit den von Alberto Sanchez Castillo mittels „polarisierter Mikro-Raman-Spektroskopie“ (PRS) bestimmten Werten [37]. Die aus Raman-Messungen erhaltenen Werte weisen eine ähnliche Größenordnung und einen ähnlichen Verlauf wie die in dieser Doktorarbeit gemessenen Daten auf.

thode der „polarisierten Mikro-Raman-Spektroskopie“ (PRS) ermittelten Werten von S_2 verglichen [37].

Beim Vergleich der beiden aus den Röntgenmessungen ermittelten Ordnungsparametern würde man ähnlich wie in Abbildung 6.23 für die Organocarbosilane zwar ein wenig höhere Werte für die Kohlenwasserstoff-Segmente des Moleküls, aber insgesamt ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten erwarten. Die von Kumar *et al.* veröffentlichten Daten liegen tatsächlich höher, allerdings zeigen sie wie schon erwähnt auch einen anderen Verlauf. In der SmA-Phase nehmen die Ordnungsparameter leicht ab, dann folgt ein Sprung am SmA-SmC-Phasenübergang und in der SmC-Phase bleiben die Werte mehr oder weniger konstant. Die gesamte Erhöhung von S_2 erfolgt also sprunghaft bei der Übergangstemperatur. Dagegen findet der Anstieg der in dieser Arbeit ermittelten Werte über einen größeren Temperaturbereich statt und setzt sich über die ganze SmC-Phase fort. Es ist sowohl in der Größenordnung als auch im Verlauf eine große Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Daten und den mit Hilfe von PRS ermittelten Werten zu erkennen.

In einem zweiten Diagramm (Abbildung 6.34) wird der temperaturabhängige Verlauf der aus den Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten Ordnungsparametern mit dem

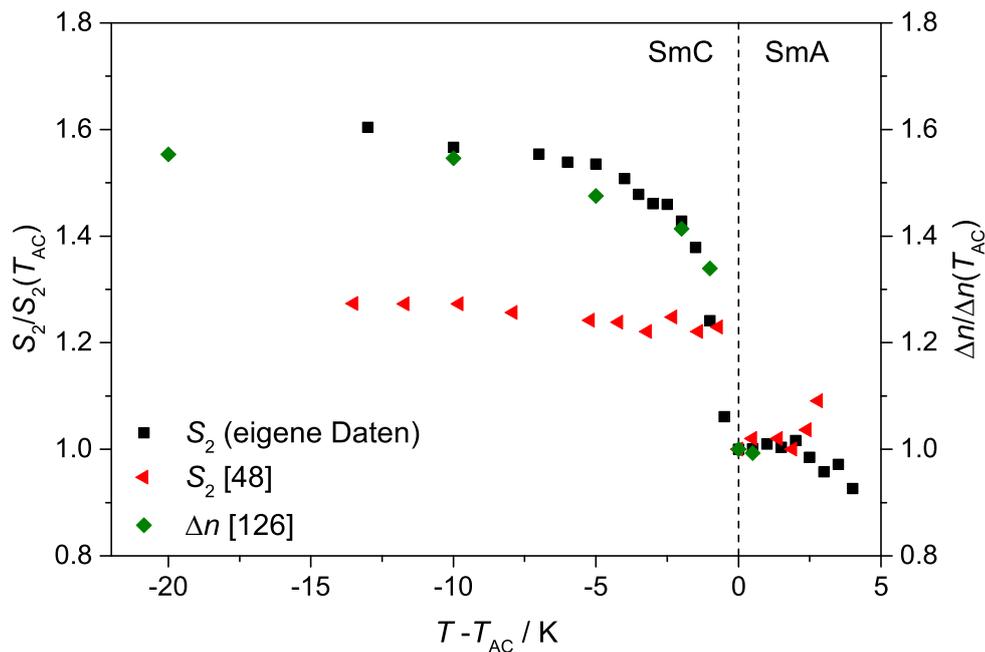


Abbildung 6.34: Vergleich der in dieser Arbeit und von Kumar *et al.* [48] aus Röntgenmessungen bestimmten relativen Ordnungsparametern $S_2/S_2(T_{AC})$ mit von Carsten Müller ermittelten relativen Doppelbrechungs-Werten $\Delta n/\Delta n(T_{AC})$ [125]. Diese $\Delta n/\Delta n(T_{AC})$ -Daten zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie die in dieser Arbeit erhaltenen Werte.

Verhalten der von Carsten Müller bestimmten Doppelbrechung Δn verglichen [125, 126]. Diese ist proportional zu S_2 [47]. Zum besseren Vergleich werden beide Größen auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normiert und die so erhaltenen relativen Werte von $S_2/S_2(T_{AC})$ und $\Delta n/\Delta n(T_{AC})$ bei gleicher Achsenskalierung in ein Diagramm eingezeichnet. Es ist eine gute Übereinstimmung des Verlaufs zwischen den in dieser Arbeit erhaltenen Werten und den Ergebnissen der Messung der Doppelbrechung festzustellen, wohingegen die von Kumar *et al.* publizierten Messwerte deutliche Abweichungen im Vergleich zu $\Delta n/\Delta n(T_{AC})$ zeigen.

Wie schon in Abschnitt 3.4.4 ausgeführt, können die Abweichungen zwischen den aus 2D-Röntgenmessungen bestimmten Orientierungsordnungsparametern zwei verschiedene Ursachen haben. Es ist zum Einen nicht leicht, eine wirklich *perfekte Monodomäne* einheitlicher Neigungsrichtung zu erhalten. Deshalb sollten die mit dieser Methode bestimmten Werte als unteres Limit betrachtet werden. Außerdem wurde in der Veröffentlichung von Kumar *et al.* versucht, die bei einer Messung erhaltenen zwei verschiedenen Domänen separat auszuwerten. Eine weitere mögliche Ursache für abweichende S_2 -Werte kann ein unterschiedliches Vorgehen bezüglich der Basislinienkorrektur sein (siehe Abschnitt 3.4.4).

Auch bei der manuellen Bestimmung der Doppelbrechung mit einem Kippkompensator und bei der PRS-Methode ist die Ausrichtung der Phase entscheidend. Hier wird allerdings nur eine *lokal* planare Ausrichtung benötigt, deren Existenz visuell überprüft werden kann. Diese Messungen sollten also den geringsten Fehler aufweisen. Da die Ergebnisse dieser beiden Methoden große Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Ordnungsparametern aufweisen, kann daraus geschlossen werden, dass diese Daten eher die Realität widerspiegeln als die von Kumar *et al.* veröffentlichten Werte.

Die Übersicht über die auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normierten relativen Ordnungsparameter $S_2/S_2(T_{AC})$ aller in diesem Kapitel untersuchten Substanzen mit 5-Phenylpyrimidin-Kern in Abbildung 6.35 zeigt, dass sowohl *alle* Organocarbosilane als auch *alle* Organosiloxane stark *temperaturabhängige* Werte aufweisen¹. Damit gibt es keinen Nachweis für den Grenzfall des ‚de Vries‘-Mechanismus, bei dem *nur* die effektive Moleküllänge temperaturabhängig ist, während der Ordnungsparameter in der SmC-Phase konstant bleibt. Es gibt also den von Nonnenmacher *et al.* beschriebenen Grenzfall, bei dem L_{eff} konstant bleibt und *nur* S_2 temperaturabhängig ist [32], und die hier zum ersten Mal beobachtete *Kombination* aus temperaturabhängiger effektiven Moleküllänge *und* temperaturabhängigem Ordnungsparameter.

In Tabelle 6.6 sind für die analogen Substanzen mit normaler und invertierter Ausrichtung des 5-Phenylpyrimidin-Kerns die Maßzahlen R für die Temperatur der maximalen Schichtschumpfung aufgeführt. Sowohl bei den Organocarbosilanen als auch bei den Organosiloxanen ist der Trend zu beobachten, dass die Invertierung des mesogenen Kerns zu einer deutlichen Abschwächung des ‚de Vries‘-Charakters führt. Dagegen ist der Verlauf der $S_2/S_2(T_{AC})$ -Werte in Abbildung 6.35 zwischen den Substanzen mit unterschiedlicher Ausrichtung des Kerns ziemlich ähnlich, vor allem im Falle der niederen Homologen. Da sich also der Verlauf der $S_2/S_2(T_{AC})$ -Werte zwischen den normalen und invertierten Serien für die niederen Homologen nicht so stark unterscheidet, dass die großen Unterschiede im Verhalten der Schichtdicke damit erklärt werden könnten, ist folglich für diese Substanzen vor allem das *unterschiedliche Verhalten der effektiven Moleküllänge entscheidend* für die unterschiedliche Ausprägung des ‚de Vries‘-Charakters (Vergleich der Abbildungen 6.31 und 6.32).

Sowohl für Organocarbosilane als auch für Organosiloxane ist die Schichtdicke bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs bei Invertierung des Kerns signifikant

¹Die 2D-Röntgenmessungen von TriSiPhPOC8 wurden in Zusammenarbeit mit Sonja Dieterich im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt [127].

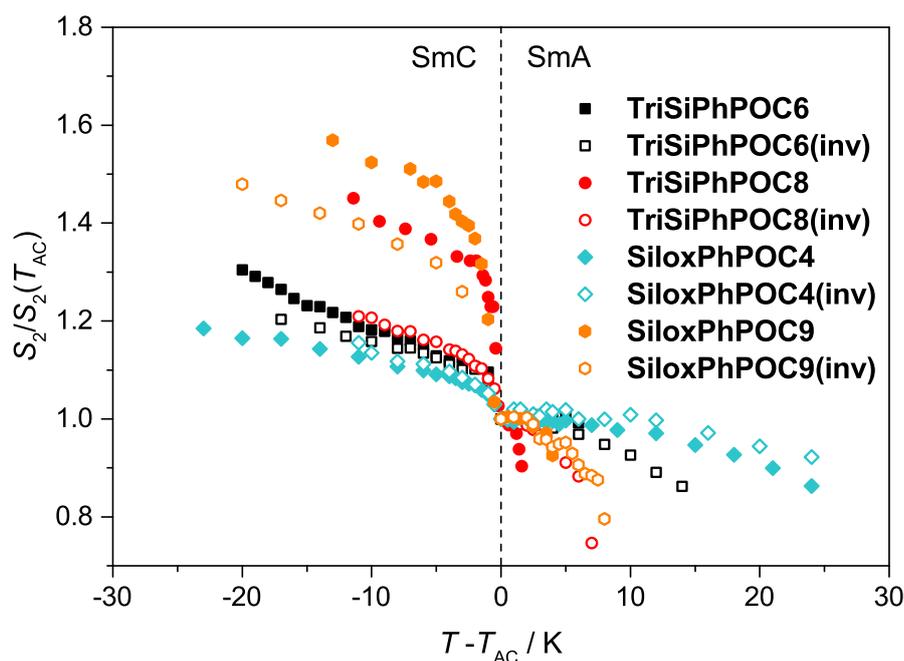


Abbildung 6.35: Übersicht über die auf den Wert am SmA-SmC-Phasenübergang normierten relativen Orientierungsordnungsparameter aller in diesem Kapitel untersuchten Substanzen mit 5-Phenylpyrimidin-Kern. Alle weisen temperaturabhängige $S_2/S_2(T_{AC})$ -Werte auf.

größer als bei normaler Ausrichtung des Kerns, obwohl die mittels *molecular modelling* berechneten Moleküllängen L gleich sind (Tabelle 6.6). Dies lässt sich teilweise mit dem in Abbildung 6.36 sichtbaren Unterschied in den absoluten Werten des Orientierungsordnungsparameters erklären: S_2 ist bei Substanzen mit invertiertem Kern größer als bei normaler Ausrichtung. Außerdem fällt auf, dass die S_2 -Werte unabhängig von der Ausrichtung des Kerns bei den höheren Homologen kleiner sind. Dies erklärt zum Teil die Tatsache, dass die Schichtdicke innerhalb einer homologen Serie mit zunehmender Moleküllänge *abnimmt* (siehe auch Abbildungen 6.16 und 6.18).

Die effektive Moleküllänge ist ebenso wie die Schichtdicke bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs bei Invertierung des Kerns signifikant *größer* als bei normaler Ausrichtung - trotz identischer berechneter Moleküllänge. Der Unterschied der ΔL_{eff} -Werte der beiden unterschiedlichen Kernausrichtungen beträgt zwischen 1.4 Å und 2.2 Å. Dieses überraschende Ergebnis wird im nächsten Abschnitt anhand eines Molekülmodells diskutiert.

Tabelle 6.6: Übersicht über die Maßzahl R bei der Temperatur der maximalen Schichtschumpfung, die Schichtdicke d_{AC} und die effektive Moleküllänge L_{eff} bei der Temperatur des SmA-SmC-Phasenübergangs und die mittels *molecular modelling* erhaltene Moleküllänge L für jeweils vier Organocarbosilane und Organosiloxane. Die Invertierung des aromatischen Kerns führt jeweils zu größeren Werten von d_{AC} und L_{eff} , sowie zu größeren R -Werten und somit zu weniger ausgeprägtem ‚de Vries‘-Charakter.

Substanz	R	$d_{AC} / \text{Å}$	$L_{eff} / \text{Å}$	$L / \text{Å}$	$\Delta L_{eff} / \text{Å}$
TriSiPhPOC6	0.24	43.0	52.0	41.4	2.2
TriSiPhPOC6(inv)	0.48	45.2	54.1		
TriSiPhPOC8	0.25	42.1	52.5	44.0	1.5
TriSiPhPOC8(inv)	0.45	45.0	54.0		
SiloxPhPOC4	0.25	42.2	50.3	35.8	1.4
SiloxPhPOC4(inv)	0.47	43.7	51.6		
SiloxPhPOC9	0.22	40.7	51.6	42.1	1.8
SiloxPhPOC9(inv)	0.35	43.1	53.5		

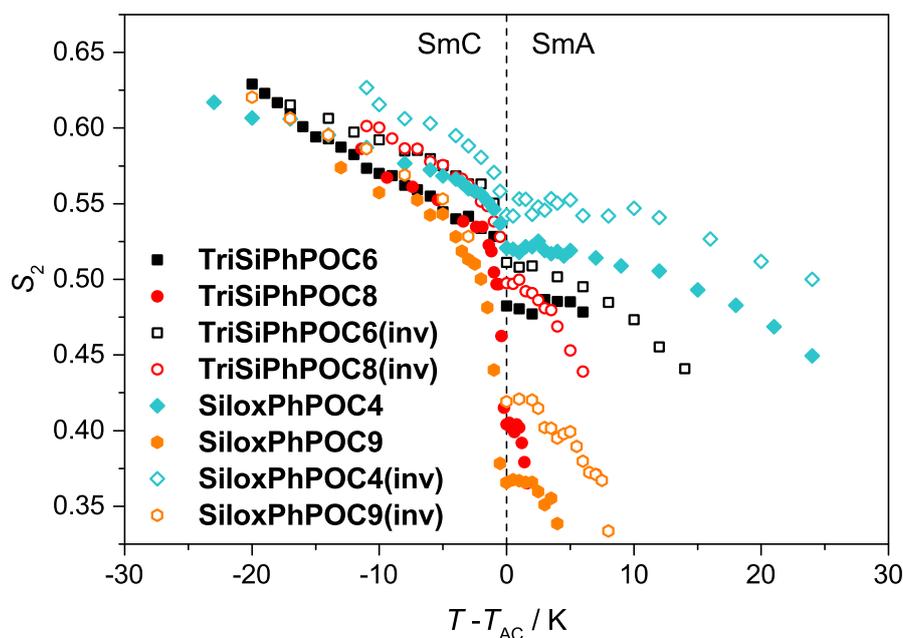


Abbildung 6.36: Übersicht über die Orientierungsordnungsparameter aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit 5-Phenylpyrimidin-Kern. Alle weisen temperaturabhängige S_2 -Werte auf.

6.3.3 Diskussion eines Modells der nanosegregierten Schichten

In diesem Abschnitt wird anhand eines Modells der nanosegregierten Schichten der überraschende Unterschied der absoluten smektischen Schichtdicke und ihres temperaturabhängigen Verhaltens zwischen den Substanzen mit normaler und invertierter Ausrichtung des mesogenen Kerns diskutiert. Dieser Effekt tritt sowohl bei Organocarbosilanen als auch bei Organosiloxanen auf, wird hier aber vor allem für das Beispiel der beiden Organocarbosilane **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)** untersucht.

Zunächst muss der Beitrag der Carbosilan-Segmente zur Schichtdicke diskutiert werden. Falls die genaue Struktur und damit die Dicke der Carbosilan-Teilschicht bekannt ist, kann nämlich aus den berechneten effektiven Moleküllängen die effektive Länge der Kohlenwasserstoff-Segmente abgeschätzt werden.

Bei 2D-Röntgenmessungen konnte ein zusätzliches Streumaximum im Weitwinkelbereich beobachtet werden, das nur bei Organocarbosilanen auftrat und welches der Streuung des isotrop-flüssigen Carbosilans **TriSilan** ähnelt (siehe Abbildung 6.8). Dies ist ein Nachweis der Nanosegregation bei Organocarbosilanen. Die Carbosilan-Endgruppen der Moleküle bilden also eine segregierte Teilschicht. Sie verhalten sich in dieser Teilschicht ähnlich dem **TriSilan**, allerdings weisen sie eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung auf (siehe Abbildung 6.24). Diese Informationen genügen jedoch nicht, um die Dicke der Carbosilan-Teilschicht genau zu bestimmen. Auch in der Literatur finden sich nur ungefähre Modelle dieser Teilschicht, welche nicht auf Messungen der Eigenschaften der Carbosilan-Segmente beruhen [110, 128].

Da die Dicke der Carbosilan-Teilschicht aus den Messungen also nicht bestimmt werden kann, werden stattdessen die Längenanteile der beiden Molekülsegmente an der berechneten effektiven Moleküllänge aufgrund des Massenverhältnisses abgeschätzt. Die smektischen Schichten sind wie in Abbildung 6.37a gezeigt aus Dimeren, welche aus zwei antiparallel angeordneten Molekülen bestehen, aufgebaut. Dabei kann das Verhältnis der Volumenbrüche des Carbosilan-Anteils Φ_{Silan} und des Kohlenwasserstoff-Anteils Φ_{Kw} auch als Verhältnis der jeweiligen Volumina V_{Silan} und V_{Kw} ausgedrückt werden:

$$\frac{\Phi_{\text{Silan}}}{\Phi_{\text{Kw}}} = \frac{\frac{V_{\text{Silan}}}{V_{\text{Silan}} + V_{\text{Kw}}}}{\frac{V_{\text{Kw}}}{V_{\text{Silan}} + V_{\text{Kw}}}} = \frac{V_{\text{Silan}}}{V_{\text{Kw}}} \quad (6.4)$$

Diese Volumina können jeweils aus dem Produkt der in Abbildung 6.37b gezeigten effektiven Flächen A_{Silan} und A_{Kw} und den Längen der beiden Anteile L_{Silan} und L_{Kw} berechnet werden:

$$\frac{V_{\text{Silan}}}{V_{\text{Kw}}} = \frac{A_{\text{Silan}} \cdot L_{\text{Silan}}}{A_{\text{Kw}} \cdot L_{\text{Kw}}} \quad (6.5)$$

Die smektischen Schichten bestehen zwar aus zwei Teilschichten, aber die Dimere, welche diese Schichten aufbauen, sind gleichzeitig Bestandteil *beider* Schichten. Deshalb müssen bei lamellaren Strukturen die effektiven Flächen der Bestandteile identisch sein

$$A_{\text{Silan}} = A_{\text{Kw}} \quad (6.6)$$

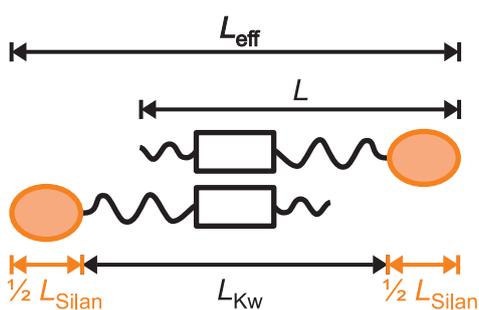
und Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung 6.5 zeigt, dass das Längenverhältnis der Anteile deren Volumenverhältnis entspricht:

$$\frac{V_{\text{Silan}}}{V_{\text{Kw}}} = \frac{L_{\text{Silan}}}{L_{\text{Kw}}} \quad (6.7)$$

Zur Berechnung dieses Volumenverhältnisses ist die Kenntnis der Massen und Dichten der jeweiligen Anteile nötig:

$$\frac{V_{\text{Silan}}}{V_{\text{Kw}}} = \frac{\frac{m_{\text{Silan}}}{\rho_{\text{Silan}}}}{\frac{m_{\text{Kw}}}{\rho_{\text{Kw}}}} \quad (6.8)$$

a) Dimer aufgebaut aus zwei antiparallelen Molekülen



b) Schematische Darstellung einer smektischen Schicht mit Teilschichten

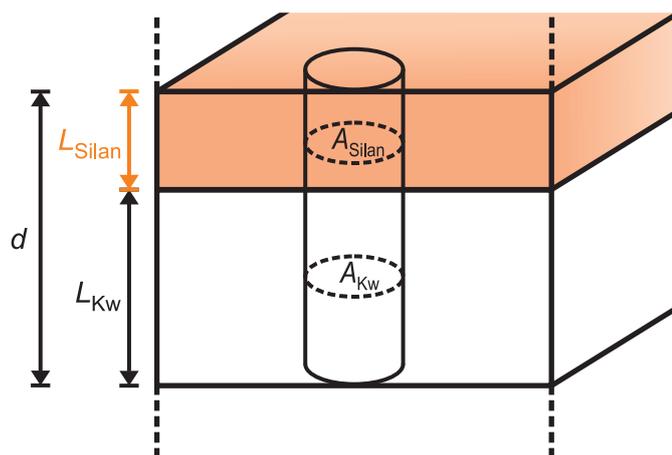


Abbildung 6.37: a) Schematischer Aufbau eines Dimers aus zwei antiparallel angeordneten Organocarbosilanen mit der effektiven Moleküllänge L_{eff} , der Moleküllänge L und der Länge des Carbosilan-Segments L_{Silan} sowie des Kohlenwasserstoff-Segments L_{Kw} . b) Veranschaulichung des Aufbaus einer smektischen Schicht der Dicke d aus einer Carbosilan- und einer Kohlenwasserstoff-Teilschicht. Aufgrund der lamellaren Struktur sind die Querschnittsflächen des Carbosilan-Anteils A_{Silan} und des Kohlenwasserstoff-Anteils A_{Kw} der Dimere identisch. Ein Dimer ist schematisch als Zylinder dargestellt.

Das Verhältnis der Massen $m_{\text{Silan}}/m_{\text{Kw}}$ entspricht dem der Molaren Massen. Allerdings kann die Dichte des Kohlenwasserstoff-Anteils nicht experimentell ermittelt werden. In erster Näherung wird deshalb für beide Anteile die gleiche Dichte angenommen ($\rho_{\text{Silan}} = \rho_{\text{Kw}}$). Mit dieser Annahme kann durch Einsetzen von Gleichung 6.8 in Gleichung 6.7 das Längenverhältnis aus dem Massenverhältnis berechnet werden:

$$\frac{m_{\text{Silan}}}{m_{\text{Kw}}} = \frac{L_{\text{Silan}}}{L_{\text{Kw}}} . \quad (6.9)$$

Der Massenanteil des Carbosilan-Segments eines Moleküls - und damit auch eines Dimers - beträgt 34 % (Tabelle 6.7). Daraus kann nach Gleichung 6.9 aus der effektiven Moleküllänge der Moleküle in Tabelle 6.6 die effektive Länge des Carbosilan-Segments bestimmt werden. Für **TriSiPhPOC6** resultiert daraus die Länge $L_{\text{Silan}} = 17.6 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich für die Länge des Kohlenwasserstoff-Segments $L_{\text{Kw}}(\text{norm}) = 34.4 \text{ \AA}$. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die unterschiedlichen L_{eff} -Werte der Moleküle **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)** nur zu unterschiedlichen effektiven Längen der Kohlenwasserstoff-Segmente führen und die Länge des Carbosilan-Segments gleich bleibt. Dann resultiert aus der Länge $L_{\text{Silan}} = 17.6 \text{ \AA}$ für die Substanz mit invertiertem Kern dank der größeren effektiven Moleküllänge auch eine größere Länge des Kohlenwasserstoff-Segments mit $L_{\text{Kw}}(\text{inv}) = 36.5 \text{ \AA}$. In Abbildung 6.38 sind die unter diesen Annahmen erhaltenen Strukturen der Dimere als raumfüllende Modelle dargestellt. Dabei muss beachtet werden, dass die Carbosilan-Segmente aufgrund der niedrigen Rotationsbarrieren im Mittel eher kugelförmig vorliegen (siehe Abschnitt 6.2.3).

Beim Vergleich der beiden erhaltenen Strukturen der Kohlenwasserstoff-Teilschichten fällt zunächst auf, dass diese ein beträchtliches Freies Volumen aufweisen. Dies ist insofern nicht überraschend, dass die aromatischen Kerne zumindest teilweise überlappen

Tabelle 6.7: Vergleich der Molaren Massen M des Carbosilan-Segments (Silan), des Kohlenwasserstoff-Segments (Kw) und des gesamten Moleküls (gesamt). Aus dem Anteil des Carbosilan-Segments an der Molaren Masse wurde aus der effektiven Moleküllänge von **TriSiPhPOC6** ($L_{\text{eff}}(\text{norm})$) die Länge des Carbosilan-Segments ($=L_{\text{Silan}}$) berechnet und auch für den invertierten Kern als konstant angenommen.

Molekülanteil	$M / \text{g mol}^{-1}$	Anteil an $M / \%$	$L_{\text{eff}}(\text{norm}) / \text{\AA}$	$L_{\text{eff}}(\text{inv}) / \text{\AA}$
Silan	217.6	34	17.6	17.6
Kw	425.6	66	34.4	36.5
gesamt	643.2	100	52.0	54.1

a) Modell eines Dimers von **TriSiPhPOC6**

b) Modell eines Dimers von **TriSiPhPOC6(inv)**

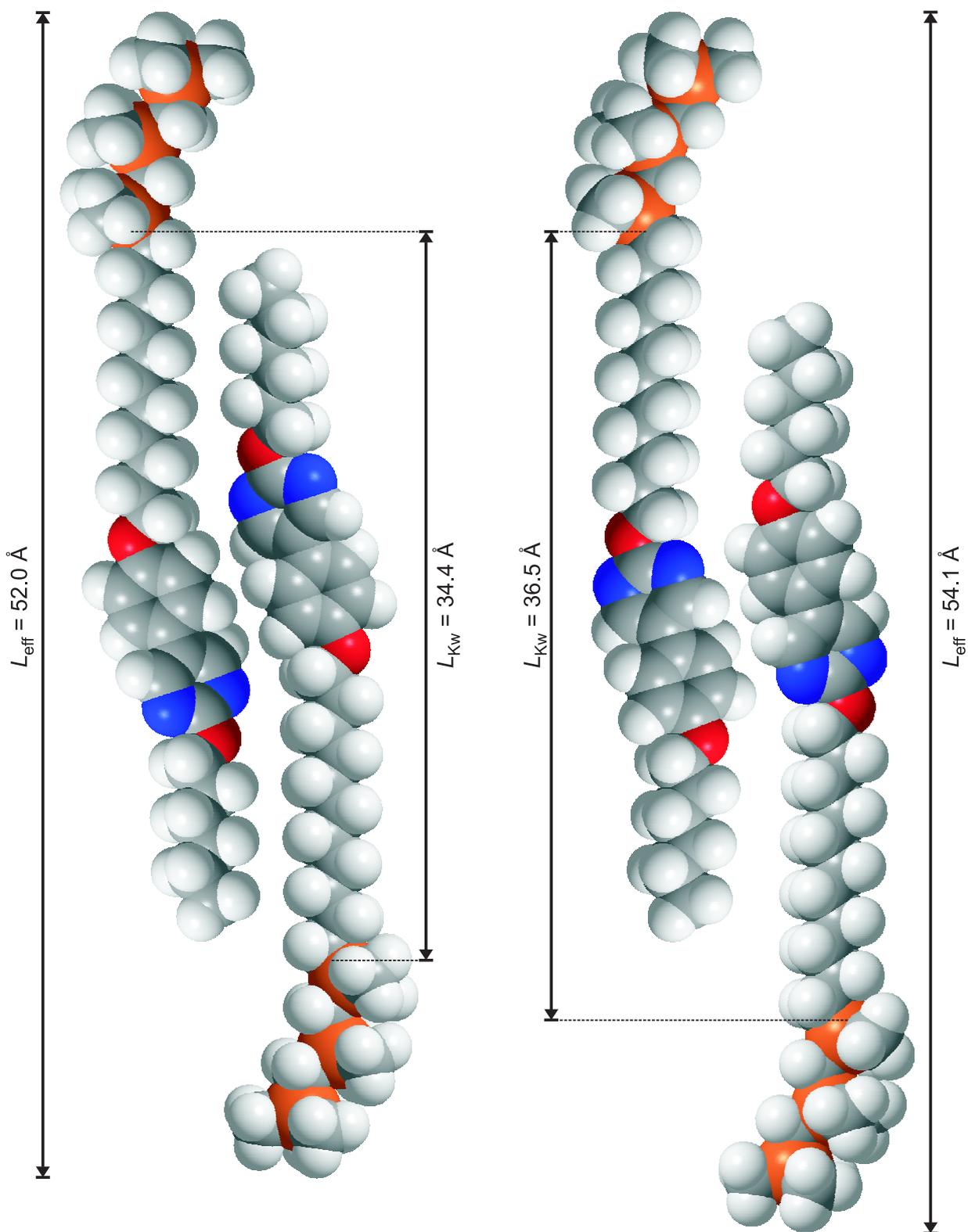


Abbildung 6.38: Aus dem Massenanteil der Segmente und den bestimmten effektiven Moleküllängen erhaltene Struktur der Dimere von **TriSiPhPOC6** (a) und **TriSiPhPOC6(inv)** (b).

müssen, um die starken Kern-Kern-Wechselwirkungen auszubilden. Bei unsymmetrisch substituierten Kernen führt das dann zwangsläufig zu Freiem Volumen. Außerdem weisen die höheren Homologen ähnliche effektive Moleküllängen wie bei $n = 6$ auf (siehe Tabelle 6.6). Da sich die höheren Homologen bei Invertierung des Kerns wie die niederen Homologen verhalten, kann angenommen werden, dass die relativen Positionen der aromatischen Kerne bei allen Homologen ähnlich sind. Demnach muss in der Struktur der Dimere mit $n = 6$ noch Freies Volumen vorhanden sein, welches dann im Falle der höheren Homologen von den zusätzlichen Methylen-Einheiten ‚gefüllt‘ werden kann.

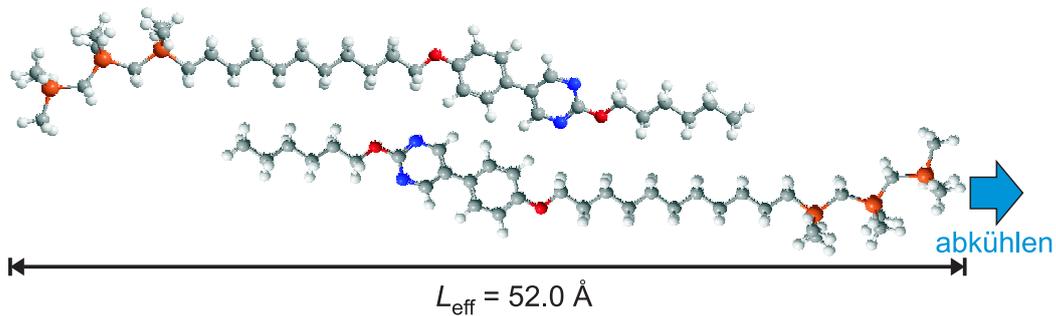
Allerdings unterscheiden sich die Kern-Kern-Wechselwirkungen für die beiden Ausrichtungen des Kerns. Im Falle des invertierten Kerns (siehe Abbildung 6.38) tritt ungefähr eine vollständige Überlappung der Kerne auf. Dagegen scheint für die normale Ausrichtung des Kerns eine teilweise Überlappung der Phenyl-Ringe in Kombination mit verkleinertem Freiem Volumen vorteilhafter zu sein. Die leicht unterschiedliche Positionierung der Kerne zueinander führt dann im Endeffekt zum messbaren Unterschied der absoluten Schichtdicke.

In Abbildung 6.39 sind für die normale und invertierte Ausrichtung des Kerns jeweils beide möglichen Anordnungen als Kugel-Stab-Modelle dargestellt. Die beim SmA-SmC-Phasenübergang tatsächlich erhaltenen Positionen sind für **TriSiPhPOC6** in Abbildung 6.39a und für **TriSiPhPOC6(inv)** in Abbildung 6.39d zu sehen.

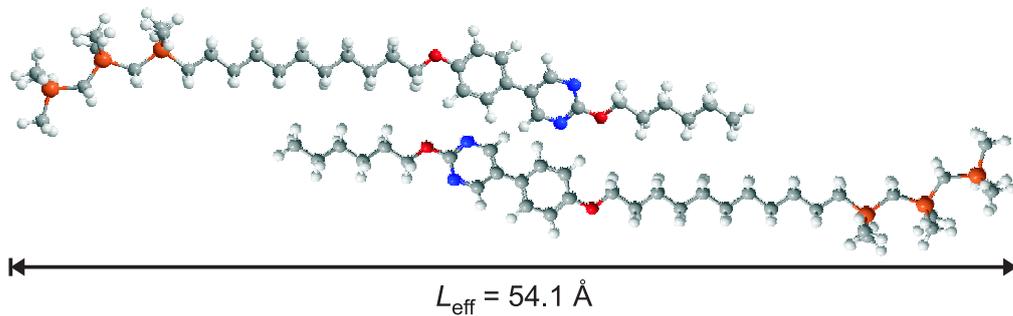
Mit Hilfe dieser Übersicht kann nun auch das unterschiedliche temperaturabhängige Verhalten der Schichtdicke diskutiert werden. Der Vergleich der aus den 2D-Röntgenmessungen ermittelten Parametern in Abbildung 6.25 ergab, dass vor allem das unterschiedliche Verhalten der effektiven Moleküllänge für den Unterschied in der Schichtschumpfung verantwortlich ist. Bei **TriSiPhPOC6** nimmt L_{eff} mit sinkender Temperatur stark zu, bis ungefähr die effektive Moleküllänge von **TriSiPhPOC6(inv)** erreicht ist, wohingegen sich L_{eff} bei der Substanz mit invertiertem Kern kaum ändert.

Bezogen auf das Modell bedeutet dies, dass die Anordnung der Kerne, welche in der größeren effektiven Moleküllänge resultiert (Abbildung 6.39b und 6.39d), in der SmC-Phase die stabilere ist. Vermutlich gibt es am Phasenübergang eine Konkurrenz zwischen der Kernposition mit vollständiger Überlappung und einer mit nur teilweisen Überlappung, aber dafür reduziertem Freiem Volumen. Im Falle der normalen Ausrichtung des Kerns ist am Phasenübergang letztere Situation bevorzugt. Die Kombination aus den Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen und dem verringerten Freiem Volumen scheint vorteilhaft gegenüber der Position mit maximaler Kernüberlappung zu sein. Beim Übergang

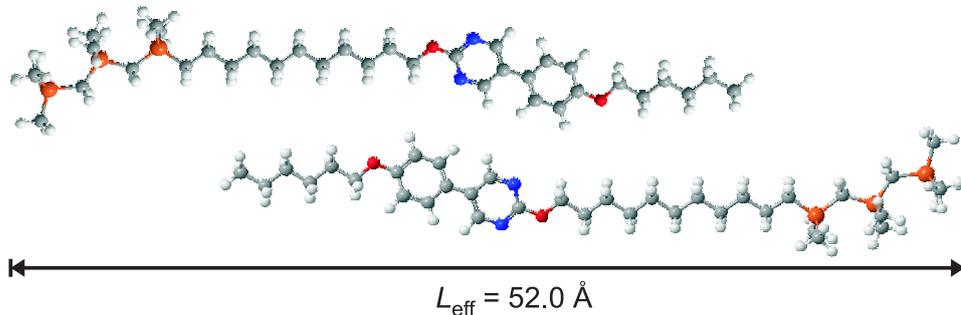
a) tatsächliche Position der Kohlenwasserstoff-Segmente von **TriSiPhPOC6** bei T_{AC}



b) Position der Kohlenwasserstoff-Teile von **TriSiPhPOC6** wie bei invertierter Ausrichtung



c) Position der Kohlenwasserstoff-Teile von **TriSiPhPOC6(inv)** wie bei normaler Ausrichtung



d) tatsächliche Position der Kohlenwasserstoff-Segmente von **TriSiPhPOC6(inv)** bei T_{AC}

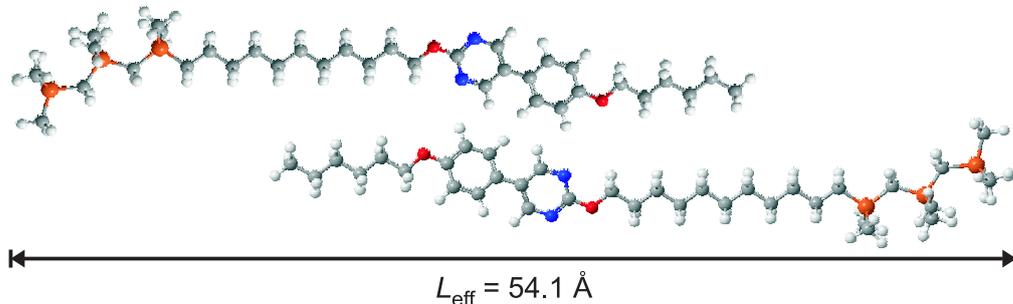


Abbildung 6.39: Vergleich der möglichen Anordnungen der Kohlenwasserstoff-Segmente von **TriSiPhPOC6** und **TriSiPhPOC6(inv)**. a) und d) entsprechen den jeweils für den SmA-SmC-Phasenübergang tatsächlich erhaltenen Positionen. Für **TriSiPhPOC6** nimmt die effektive Moleküllänge L_{eff} beim Abkühlen in der SmC-Phase signifikant zu, während L_{eff} im Fall der invertierten Ausrichtung des Kerns fast konstant bleibt.

in die SmC-Phase führt das kollektive Neigen der Moleküle zu stärkeren Kern-Kern-Wechselwirkungen. Deshalb nimmt die effektive Moleküllänge nun zu, bis die Position mit maximaler Kernüberlappung erreicht wird, was ungefähr L_{eff} für den invertierten Kern bei T_{AC} entspricht.

Im Falle des invertierten Kerns scheint nämlich die Position mit maximaler Kernüberlappung schon bei der Temperatur des Phasenübergangs stabiler zu sein als eine Situation, bei der analog zur normalen Ausrichtung des Kerns hauptsächlich die Pyrimidin-Ringe wechselwirken und zusätzlich das Freie Volumen verringert ist. Diese Pyrimidin-Pyrimidin-Wechselwirkungen sind vermutlich schwächer als die dementsprechenden Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen. Deshalb weisen die Substanzen mit invertiertem Kern schon am Phasenübergang die Position mit maximale Kernüberlappung auf, welche sich dann auch beim Übergang in die SmC-Phase nicht stark ändert.

Letztendlich reichen aber Röntgenmessungen nicht aus, um eine endgültige Aussage über die exakten Kernpositionen treffen zu können. Um die relative Lage einzelner Molekül-Segmente zueinander genau beurteilen zu können, werden lokale Messmethoden, wie z. B. Festkörper-NMR (NMR, engl.: *nuclear magnetic resonance*, Kernspinresonanz), benötigt.

Ähnlich wie hier für die Organocarbosilane diskutiert, kann auch das Verhalten der Organosiloxane mit 5-Phenylpyrimidin-Kern erklärt werden. Dieses Modell legt nahe, dass vor allem die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen für das Verhalten von L_{eff} verantwortlich sind. Somit kann auch der Unterschied im Verhalten zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen und den von Nonnenmacher *et al.* analysierten Organosiloxanen verstanden werden. Die letztgenannten Moleküle besitzen einen *planaren* Kern, wie z. B. den 2-Phenylpyrimidin-Kern bei **Silox-2PhPOC7CI** (siehe Abschnitt 1.3.1). Dies führt zu sehr starken Wechselwirkungen zwischen den Kernen und als Folge daraus bleibt die effektive Moleküllänge über den gesamten Temperaturbereich konstant. Der in dieser Arbeit verwendete 5-Phenylpyrimidin-Kern ist hingegen, wie in Abbildung 6.38 zu sehen ist, *nicht planar*, d. h. die Kern-Kern-Wechselwirkungen sind hier schwächer. Bei invertierter Ausrichtung des Kerns ändert sich L_{eff} trotzdem kaum, bei der normalen Serie wird dann jedoch ein deutlicher Anstieg der effektiven Moleküllänge in der SmC-Phase beobachtet.

In dieser Arbeit konnten also durch zahlreiche 2D-Röntgenmessungen an smektischen *Monodomänen* einheitlicher Direktorneigungsrichtung an sowohl Organocarbosilanen als auch an Organosiloxanen der Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung vom ‚de Vries‘-Typ aufgeklärt werden. Die Kompensation der durch den in der SmC-Phase zu-

nehmenden Direktorneigungswinkel hervorgerufenen Schichtdicke kann entweder *nur* durch den Anstieg der Orientierungsordnung oder durch eine *Kombination* von ansteigender Orientierungsordnung *und* zunehmender effektiver Moleküllänge erfolgen. In beiden Fällen ist die Voraussetzung für das ‚de Vries‘-Verhalten eine niedrige Orientierungsordnung in der SmA-Phase, welche dann in der SmC-Phase ansteigt. Dies kann durch den Einbau nanosegregierender Einheiten in die Moleküle erreicht werden.

Das Ausmaß des Beitrags der effektiven Moleküllänge zur Kompensation der Schichtschumpfung hängt in erster Linie vom aromatischen Kern ab. Im Falle der von Nonnenmacher *et al.* untersuchten planaren Kerne sind die Wechselwirkungen zwischen diesen so stark, dass L_{eff} konstant bleibt. Beim in dieser Arbeit verwendeten nicht-planaren 5-Phenylpyrimidin-Kern ist die *Ausrichtung* des Kerns entscheidend. Bei invertiertem Kern nimmt L_{eff} in der SmC-Phase kaum zu. Hingegen liefert die in der SmC-Phase ansteigende effektive Moleküllänge bei normaler Ausrichtung des Kerns einen signifikanten Beitrag zur Kompensation der Schichtschumpfung. Dieser liegt teilweise fast in der Größenordnung des Anstiegs der Orientierungsordnung.

Diese neuen Kenntnisse ermöglichen verbesserte Design-Strategien zur Synthese von ‚de Vries‘-Flüssigkristallen. Zukünftig können die mesogenen Kerne gezielt so ausgewählt werden, dass eine Kombination aus maximalem Anstieg der Orientierungsordnung und maximaler Zunahme der effektiven Moleküllänge zu noch kleinerer maximalen Schichtschumpfung führt. Außerdem wurde gezeigt, dass die hier untersuchten Substanzen, welche zum ersten Mal *weder* die hydrolyse-empfindliche Siloxan-Endgruppe *noch* ein UV-instabiles terminales Chloratom aufweisen, bezüglich der Breite der SmC-Phase und des Werts der Maßzahl R zu den besten ‚de Vries‘-Substanzen gehören. Dies ermöglicht in Zukunft die Synthese maßgeschneiderter ‚de Vries‘-Flüssigkristalle und die Formulierung besserer Mischungen für potentielle Anwendungen.

6.4 Resumé

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen einer unterschiedlichen Länge der Carbosilan-Endgruppe und der unterschiedlichen Ausrichtung des mesogenen Kerns auf das ‚de Vries‘-Verhalten aufgeklärt. Dabei konnte zum ersten Mal die Nanosegregation bei Organocarbosilanen direkt nachgewiesen werden. Die Carbosilan-Endgruppen der Moleküle bilden eine segregierte Teilschicht in welcher sie sich ähnlich einer isotropflüssigen Vergleichssubstanz verhalten, allerdings eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung aufweisen.

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden Flüssigkristalle mit einem 2-Phenylthiadiazol-Kern und unterschiedlicher Länge der terminalen Carbosilan-Einheit untersucht. Im Folgenden sind die wichtigsten Trends kurz zusammengefasst. Die Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe

- führt zur Abnahme der Nanosegregation und damit der Translationsordnung.
- hat eine Zunahme der Orientierungsordnung in der SmA-Phase und einen geringeren Anstieg dieser Orientierungsordnung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase zur Folge.
- bewirkt einen weniger ausgeprägten ‚de Vries‘-Charakter.
- verringert die lateralen Abstände der Kohlenwasserstoffsegmente.

Erstaunlicherweise induziert selbst eine Trimethylsilyl-Endgruppe einen beträchtlichen ‚de Vries‘-Charakter ($R = 0.45$), wohingegen die Vergleichssubstanz ohne Carbosilan-Einheit konventionelles Verhalten aufweist ($R = 1.0$). Ein ebenso überraschendes Ergebnis ist die Tatsache, dass offensichtlich auch dieser Flüssigkristall ohne nanosegregierende Carbosilan-Endgruppe Dimere bildet.

Im zweiten Teil wurden homologe Serien von Organocarbosilanen und Organosiloxanen mit unterschiedlicher Ausrichtung des 5-Phenylpyrimidin-Kerns untersucht. Es ergaben sich für die Organocarbosilane und Organosiloxane die gleichen Trends. Die Invertierung des mesogenen Kerns

- erhöht die smektische Schichtdicke
- verringert den Unterschied in der Schichtdicke zwischen den Homologen einer Serie

- führt zu einer größeren effektiven Moleküllänge und damit zu geringerer Interdigitation
- beeinflusst kaum die Temperaturabhängigkeit der Orientierungsordnung (S_2 ist immer temperaturabhängig)
- bringt eine größere Orientierungsordnung mit sich
- hat ausgeprägteren ‚de Vries‘-Charakter zur Folge

im Vergleich zur normalen Ausrichtung.

2D-Röntgenmessungen an smektischen *Monodomänen* einheitlicher Direktorneigungsrichtung ermöglichten die Aufklärung des Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung vom ‚de Vries‘-Typ. Die Kompensation, der durch den in der SmC-Phase zunehmenden Direktorneigungswinkel hervorgerufenen Schichtdicke, kann entweder nur durch den Anstieg der Orientierungsordnung oder durch eine Kombination von ansteigender Orientierungsordnung und zunehmender effektiver Moleküllänge L_{eff} erfolgen.

Das Ausmaß des Beitrags der effektiven Moleküllänge zur Kompensation der Schichtschumpfung hängt in erster Linie vom aromatischen Kern ab. Im Falle der von Dorothee Nonnenmacher untersuchten planaren Kerne sind die Wechselwirkungen zwischen diesen so stark, dass L_{eff} konstant bleibt. Beim in dieser Arbeit verwendeten nicht-planaren 5-Phenylpyrimidin-Kern ist die Ausrichtung des Kerns entscheidend. Bei invertiertem Kern nimmt L_{eff} in der SmC-Phase kaum zu, wohingegen die in der SmC-Phase ansteigende effektive Moleküllänge bei normaler Ausrichtung des Kerns einen signifikanten Beitrag zur Kompensation der Schichtschumpfung liefert. Mit Hilfe der berechneten effektiven Moleküllängen wurde schließlich ein Modell dieser nanosegregierten Schichten vorgeschlagen.

Die hier untersuchten Organocarbosilane mit 5-Phenylpyrimidin-Kern gehören aufgrund der breiten SmC-Phase und der niedrigen Werte der Maßzahl R zu den besten ‚de Vries‘-Substanzen und weisen weder eine hydrolyse-empfindliche Siloxan-Endgruppe noch ein UV-instabiles terminales Chloratom auf. Außerdem ermöglichen die gewonnen Erkenntnisse über den Einfluss der nanosegregierenden Endgruppe und der Ausrichtung des mesogenen Kerns in Zukunft die Synthese maßgeschneiderter ‚de Vries‘-Flüssigkristalle für potentielle Anwendungen.

Kapitel 7

Teil C: Formulierung einer Mischung für anwendungsnahe elektro-optische Untersuchungen

Inhalt dieses Kapitels ist die Herstellung einer ‚de Vries‘-Mischung, welche für potentielle Display-Anwendungen einen guten Kontrast und schnelle elektro-optische Schaltzeiten ermöglicht. Als Mischungskomponenten wurden die ‚de Vries‘-Organocarbosilane **TriSiPhTzC6Cl** und **TriSiPhPzOC7Cl** verwendet. Zunächst wurde aus zwei chiralen Dotierstoffen der für die Mischung geeignetere ausgewählt. Anschließend wurde diejenige Zusammensetzung, welche über die breiteste SmC*-Phase verfügte, mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie, DSC, Röntgenmessungen und elektro-optischen Untersuchungen charakterisiert.

7.1 Auswahl der Mischungskomponenten

Für eine Display-Anwendung sollte eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung mehrere Kriterien erfüllen (z. B. [22]). Als erstes sollte sie über einen breiten Temperaturbereich - einschließlich Raumtemperatur - eine SmC*-Phase aufweisen. Des Weiteren ist ein hoher Kontrast zwischen Dunkel- und Hellzustand vonnöten. Dafür muss die Mischung zunächst auf dem verwendeten Substrat eine einheitliche und defektfreie Ausrichtung aufweisen. Um das Auftreten von Zick-Zack-Defekten in Folge der *chevron*-Anordnung in der SmC*-Phase zu verhindern, ist eine möglichst geringe Schichtschumpfung nötig (siehe Abschnitt 1.3). Der höchste Kontrast zwischen den beiden Schaltzuständen wird zwischen gekreuzten Polarisatoren bei einem Schaltwinkel von 45° erreicht. Dementsprechend sollte der optische Direktorneigungswinkel bei Raumtemperatur halb so groß sein, also in der Nähe von $\theta_{\text{opt}} = 22.5^\circ$ liegen, und über einen möglichst großen Temperaturbereich praktisch konstant sein. Schließlich ist natürlich eine möglichst schnelle elektro-optische Schaltzeit erforderlich.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurden die zwei Organocarbosilane **TriSiPhTzC6Cl** und **TriSiPhPzOC7Cl** als Mischungskomponenten verwendet. Abbildung 7.1 gibt einen Überblick über deren wichtigste Eigenschaften. Die SmA-SmC-Phasenübergangstemperaturen wurden mittels Polarisationsmikroskopie und die restlichen Umwandlungstemperaturen mit von Gabriele Bräuning (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) durchgeführten DSC-Messungen im Aufheizen bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} bestimmt. Beide Flüssigkristalle weisen eine breite SmC-Phase und einen Direktorneigungswinkel nahe dem Idealwert auf. Die niedrige Kennzahl R (siehe Gleichung 1.8) impliziert das Vorhandensein eines ausgeprägten ‚de Vries‘-Verhaltens, welches eine gute Orientierung ohne Zick-Zack-Defekte ermöglichen sollte.

Bei den beiden Mischungskomponenten handelt es sich um achirale Substanzen. Sie müssen folglich chiral dotiert werden, damit eine ferroelektrisch schaltbare SmC*-Phase erhalten wird. Zwei chirale Dotierstoffe, die dafür in Frage kommen, sind ebenfalls in Abbildung 7.1 aufgeführt. Das flüssigkristalline Organosiloxan **F11** wurde bereits in Abschnitt 5.2 als Dotierstoff verwendet. **MDW510** weist dagegen keine flüssigkristallinen Phasen auf.

Der geeignete Dotierstoff wird anhand der Bestimmung des Vorzeichens der Konstanten P_0 (siehe Abschnitt 1.2) ermittelt. Das Vorzeichen von P_0 muss in beiden Mischungskomponenten identisch sein, ansonsten würden sich in der Mischung die entgegenge-

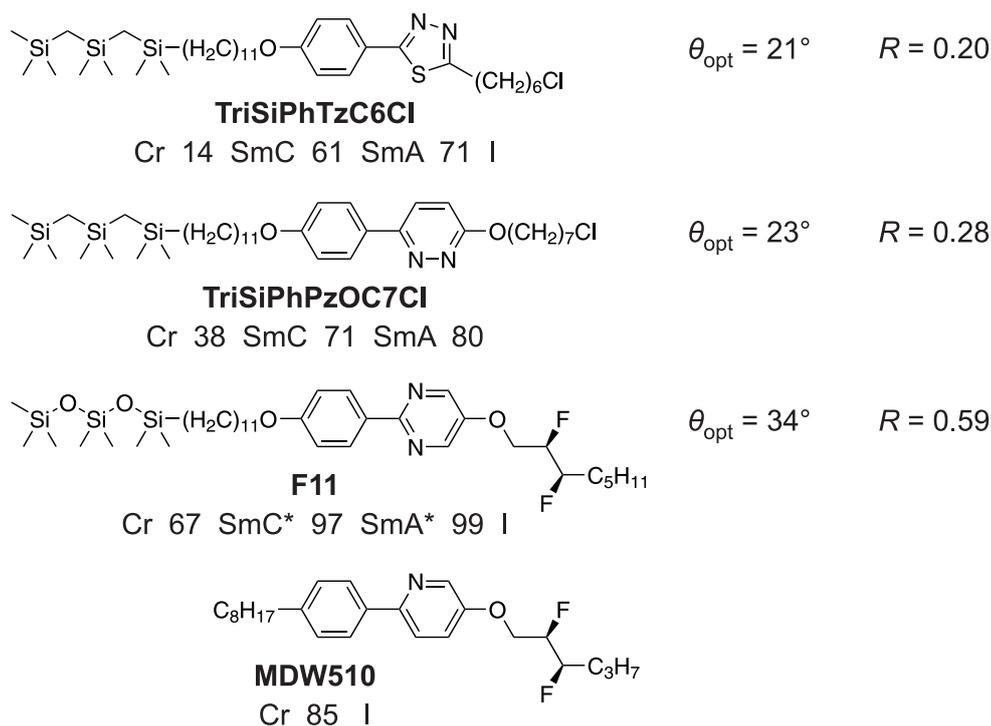


Abbildung 7.1: Übersicht über die Strukturformeln und Phasensequenzen in °C sowie des optisch bestimmten Direktorneigungswinkels θ_{opt} und der Kennzahl R bei einer relativen Temperatur von 10 K unterhalb des SmA-SmC-Phasenübergangs für zwei ‚de Vries‘-Substanzen und für die chiralen Dotierstoffe **F11** und **MDW510**. Die Phasenumwandlungstemperaturen der beiden ‚de Vries‘-Materialien wurden mittels DSC und Polarisationsmikroskopie im Aufheizen bestimmt. Die Werte von θ_{opt} und R der beiden Substanzen sind aus Literatur [59], die Daten von **F11** aus Literatur [106] und von **MDW510** aus Literatur [129] entnommen.

setzten Spontanpolarisationen \mathbf{P}_s teilweise aufheben und der daraus resultierende Betrag wäre sehr klein.

Die Bestimmung des Vorzeichens dieser Konstanten wird in Abbildung 7.2 beispielhaft für die mit 10 % **F11** dotierte Mischungskomponente **TriSiPhTzC6Cl** gezeigt. Es sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen in einer 1.7 μm dicken Flüssigkristallzelle bei 25°C in der SmC*-Phase zu sehen. In Abbildung 7.2a wurde die Zelle so gedreht, dass die beiden Domänen der oberflächenstabilisierten Anordnung (siehe Abschnitt 1.2) ohne angelegtes elektrisches Feld die gleiche Helligkeit aufweisen. Offensichtlich ist die Ausrichtung der flüssigkristallinen Phase in dieser Zelle nicht sehr gut, da der Bildausschnitt keine einheitliche Helligkeit zeigt. Danach wird ein elektrisches Gleichfeld mit $\mathbf{E} = +3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (‚+‘ bedeutet in Lichtwegrichtung) angelegt und die Zelle in die Dunkelstellung gedreht (Abbildung 7.2b). In diesem Fall bilden die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s ($\mathbf{P}_s \parallel \mathbf{E}$), die Schichtnormale \mathbf{k} und der Direktor \mathbf{n} ein linkshändiges System, was einem negativen Vorzeichen der Konstanten P_0 entspricht.

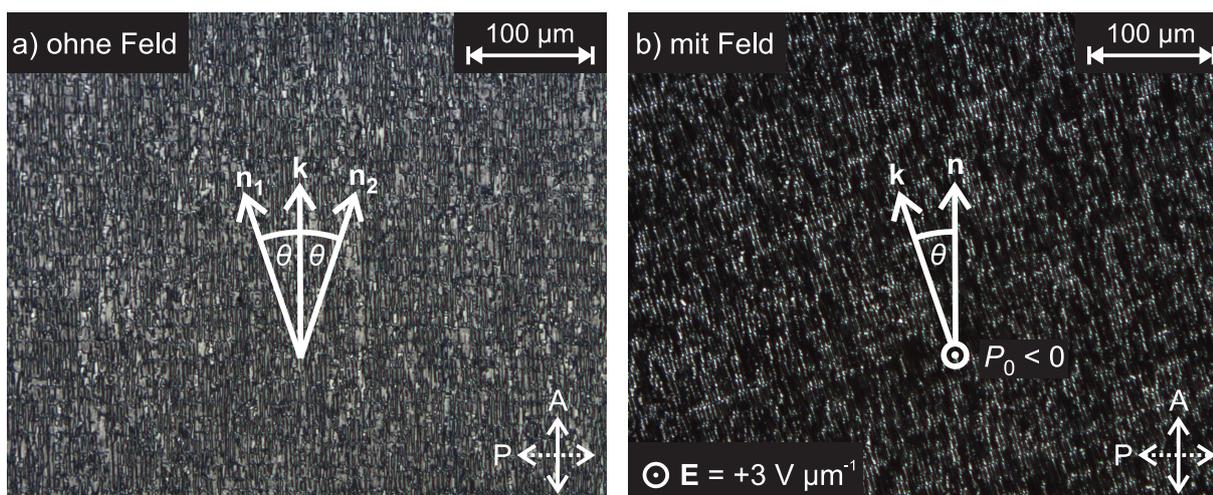


Abbildung 7.2: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der mit 10 % **F11** dotierten Mischungskomponente **TriSiPhTzC6Cl** bei 25 °C in der SmC*-Phase in einer 1.7 µm dicken Flüssigkristallzelle: a) Die Zelle wurde so gedreht, dass beide Domänen der SSFLC-Anordnung ohne angelegtes Feld eine einheitliche Helligkeit aufweisen. In diesem Fall ist die Schichtnormale \mathbf{k} parallel zum Analysator **A**. b) Die Zelle wurde bei einem angelegten elektrischen Gleichfeld in Dunkelstellung gedreht ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{A}$). Dazu war eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn nötig. So kann festgestellt werden, dass die Spontanpolarisation \mathbf{P}_s , die Schichtnormale \mathbf{k} und der Direktor \mathbf{n} ein linkshändiges System bilden, was einem negativen Vorzeichen der Konstanten P_0 entspricht.

Eine Übersicht über das durch die Dotierstoffe induzierte Vorzeichen von P_0 liefert Tabelle 7.1. Bei Dotierung von **TriSiPhTzC6Cl** mit 10 % **MDW510** konnte überhaupt kein ferroelektrisches Schalten beobachtet werden. Die Dotierung mit 10 % **F11** lieferte hingegen bei beiden Substanzen ein negatives Vorzeichen für P_0 , also eine Spontanpolarisation mit identischer Richtung. Deshalb wurde **F11** als Dotierstoff gewählt.

Ein wichtiges Ziel bei der Formulierung von Mischungen ist die Vergrößerung des Temperaturbereichs der SmC*-Phase. Dies ist besonders einfach zu erreichen, falls die

Tabelle 7.1: Vergleich des Vorzeichens von P_0 abhängig vom gewählten Dotierstoff. Bei der Dotierung von **TriSiPhTzC6Cl** mit 10 % **MDW510** konnte kein ferroelektrisches Schalten beobachtet werden.

Substanz	Dotierung	Vorzeichen von P_0
TriSiPhTzC6Cl	10 % MDW510	-
TriSiPhPzOC7Cl	10 % MDW510	$-P_0$
TriSiPhTzC6Cl	10 % F11	$-P_0$
TriSiPhPzOC7Cl	10 % F11	$-P_0$

Komponenten ein eutektisches System bilden. Dazu ist die Kenntnis der Zusammensetzung der eutektischen Mischung erforderlich. Damit die ungefähre Lage des eutektischen Punkts berechnet werden kann, müssen zunächst die Schmelzenthalpien ermittelt werden. Für die dotierten Mischungen kann die Schmelzenthalpie aus DSC-Messungen aufgrund des Vorhandenseins eines Zweiphasengebiets nicht genau bestimmt werden. Da sich die Phasenübergangstemperaturen durch die Dotierung nicht stark ändern, wurden die Schmelzenthalpien der Reinsubstanzen verwendet. Deren Schmelzenthalpien ΔH_m und die dazugehörigen Phasensequenzen sind in Tabelle 7.2 gezeigt. Sie wurden aus von Gabriele Bräuning im Aufheizen bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführten DSC-Messungen ermittelt. Die Temperaturen der SmA-SmC-Phasenumwandlungen wurden mittels Polarisationsmikroskopie bestimmt.

Aus den gemessenen Schmelzenthalpien ΔH_m und der Schmelztemperatur T_m lässt sich unter der Annahme, dass die Schmelzenthalpie im betrachteten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur T ist, analog zur Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung [130] die Schmelzkurve für eine Komponente 1 berechnen:

$$\ln(x_1) = \frac{\Delta H_{m,1}}{R_g} \left(\frac{1}{T_{m,1}} - \frac{1}{T} \right). \quad (7.1)$$

Dabei ist x_1 der Molenbruch der Komponente 1 und R_g die allgemeine Gaskonstante. Mit dieser Gleichung wurden die Schmelzkurven für beide Mischungskomponenten in Abbildung 7.3 berechnet und die eutektische Zusammensetzung ergab sich als Schnittpunkt der beiden Kurven bei einem Anteil von ungefähr 60% **TriSiPhTzC6Cl**.

Tabelle 7.2: Aus DSC-Messungen im Aufheizen erhaltene Phasensequenzen in °C und Schmelzenthalpien ΔH_m . Die SmA-SmC-Phasenübergangstemperaturen wurden mittels Polarisationsmikroskopie bestimmt.

Substanz	Phasensequenz	$\Delta H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
TriSiPhTzC6Cl	Cr 13 SmC 59 SmA 68 I	20.7
TriSiPhPzOC7Cl	Cr 39 SmC 72 SmA 82 I	14.8
TriSiPhTzC6Cl + 10 % F11	Cr 11 SmC* 60 SmA* 70 I	-
TriSiPhPzOC7Cl + 10 % F11	Cr 37 SmC* 72 SmA* 81 I	-

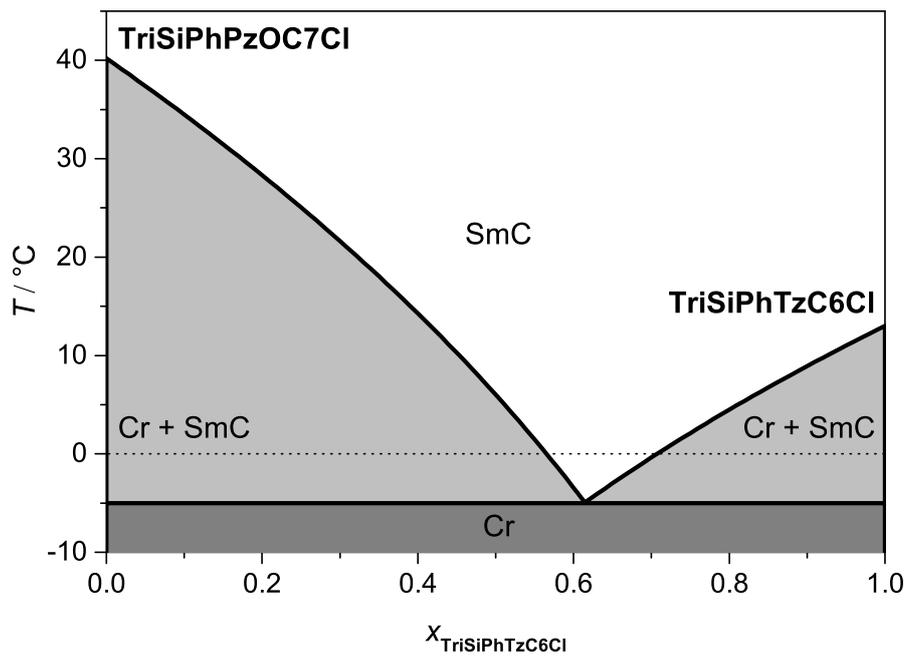


Abbildung 7.3: Mit Gleichung 7.1 berechnetes Schmelzdiagramm der Mischung von **TriSiPhTzC6Cl** und **TriSiPhPzOC7Cl**. Die eutektische Zusammensetzung enthält ungefähr 60 % **TriSiPhTzC6Cl** ($x_{\text{TriSiPhTzC6Cl}} = 0.6$).

7.2 Charakterisierung der eutektischen Mischung

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, besteht die eutektische Mischung zu ungefähr 60 Molprozent aus **TriSiPhTzC6Cl** und 40 Molprozent aus **TriSiPhPzOC7Cl**. Das so erhaltene ternäre Gemisch der Zusammensetzung 54 % **TriSiPhTzC6Cl**, 36 % **TriSiPhPzOC7Cl** und 10 % **F11** sollte nun eine SmC^* -Phase über einen extrem breiten Temperaturbereich aufweisen. Das Auftreten der SmA^* - und SmC^* -Phase wurde mittels DSC-Messungen und Polarisationsmikroskopie bestätigt. Abbildung 7.4 zeigt repräsentative Texturbilder der SmA^* - und SmC^* -Phase dieser von nun an zur Vereinfachung mit **e10** bezeichneten Mischung. Charakteristisch ist sowohl der Übergang der Fächertextur der SmA^* -Phase in die gebrochene Fächertextur der SmC^* -Phase als auch die Bildung einer grauen Schliertextur in der SmC^* -Phase aus den in der SmA^* -Phase homöotrop orientierten (schwarzen) Bereichen. Es ist eine deutliche Farbänderung der Fächertextur beim Übergang von der SmA^* - in die SmC^* -Phase sichtbar. Dies deutet auf eine signifikante Zunahme der Doppelbrechung hin, was (in Abwesenheit einer Helix) ein typisches Verhalten von ‚de Vries‘-Materialien ist [89].

Die mit einem elektrischen Dreiecksfeld ($E_0 = 5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 71 \text{ Hz}$) gemessene Spontanpolarisation P_s (siehe Abschnitt 3.3.4) beträgt 10 K unterhalb des SmA^* - SmC^* -Phasenübergangs jedoch nur 5.3 nC cm^{-2} . Deshalb wurde getestet, ob die durch eine Dotierung mit 20 % **F11** erreichbare höhere Spontanpolarisation die damit verbundenen Nachteile

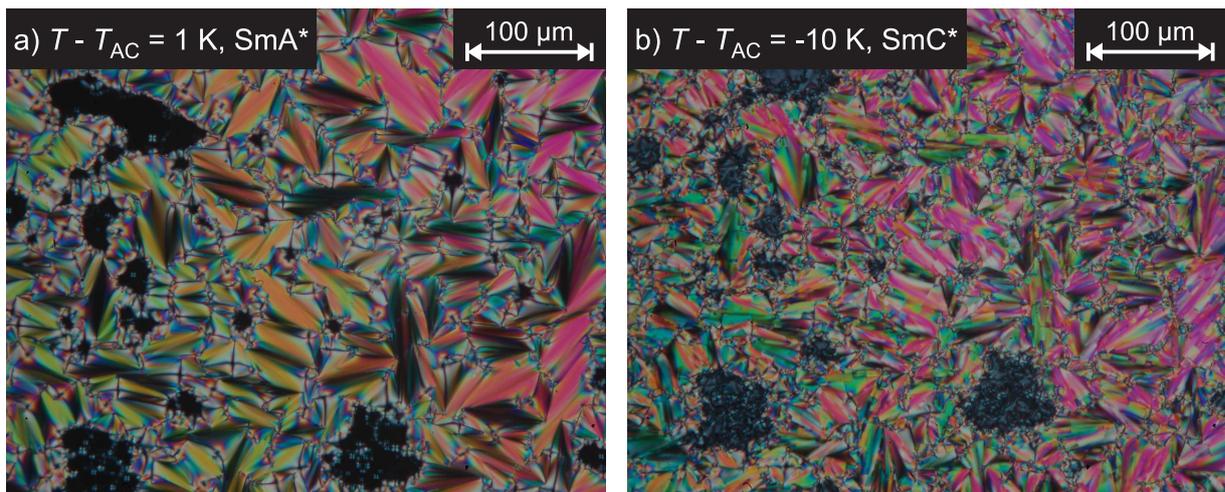


Abbildung 7.4: Mit dem Polarisationsmikroskop auf einem Glasobjektträger beobachtete Texturen der Mischung **e10**: a) Fächertextur der SmA^* -Phase bei $70.0 \text{ }^\circ\text{C}$, b) gebrochene Fächertextur der SmC^* -Phase bei $50.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Farbänderung der Fächertextur hat ihre Ursache in einem Anstieg der Doppelbrechung beim Übergang von der SmA^* - in die SmC^* -Phase. Dies ist eine typische Eigenschaft der ‚de Vries‘-Materialien.

aufwiegt. Diese Mischung mit der Zusammensetzung 48 % **TriSiPhTzC6Cl**, 32 % **TriSiPhPzOC7Cl** und 20 % **F11** wird **e20** genannt.

In Abbildung 7.5 werden die von Gabriele Bräuning im Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführten DSC-Messungen der chiral dotierten Reinsubstanzen und der beiden eutektischen Mischungen mit unterschiedlichem Anteil an Dotierstoff verglichen. Wie vom berechneten Schmelzdiagramm (siehe Abbildung 7.3) erwartet, weist die Mischung **e10** einen sehr niedrigen Schmelzpunkt auf. Da die SmA^* - SmC^* -Phasenübergänge bei diesen DSC-Messungen nicht detektiert werden konnten, wurden sie mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt. In Tabelle 7.3 werden die Phasensequenzen und die gemessene Spontanpolarisation verglichen. Es zeigt sich, dass die Mischung **e20** sogar noch einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist, sodass eine über 70°C breite (im Abkühlen sogar über 80°C breite) SmC^* -Phase resultiert. Die Verdopplung des Anteils des chiralen Dotierstoffes führt außerdem zum eineinhalbfachen Wert für P_s . 40 K unterhalb des SmA^* - SmC^* -Phasenübergangs, also in der Nähe von Raumtemperatur, verfügt die Mischung mit $P_s = 15.5 \text{ nC cm}^{-2}$ über eine Spontanpolarisation in akzeptabler Höhe.

Als nächstes wurde die Auswirkung der unterschiedlichen Dotierung auf den Verlauf der smektischen Schichtdicke untersucht. In Abbildung 7.6 ist die mit dem SAXSess-

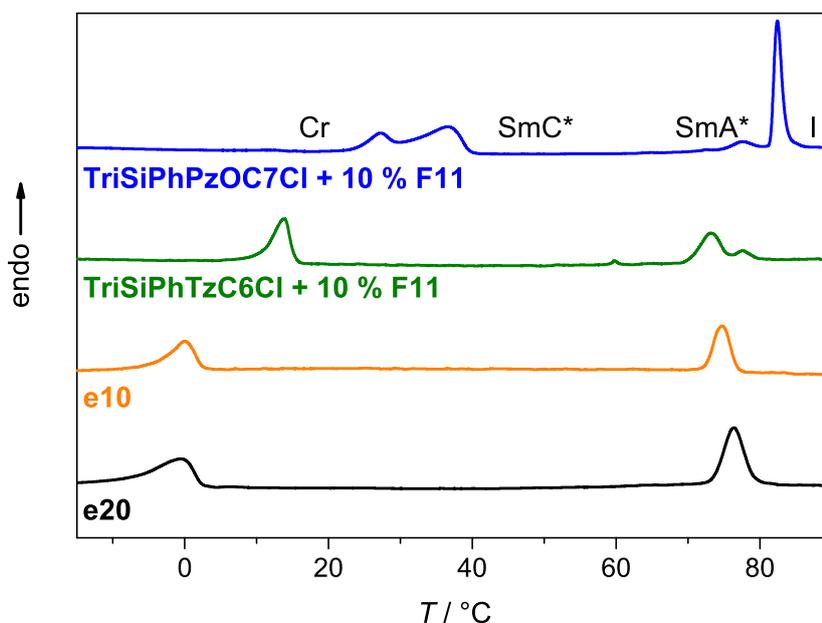


Abbildung 7.5: Vergleich der DSC-Kurven im Aufheizen der dotierten Mischungskomponenten sowie von **e10** und **e20**. Der SmA - SmC -Phasenübergang konnte nicht detektiert werden. Die eutektischen Mischungen weisen wie erwartet einen viel tieferen Schmelzpunkt auf. Die Erhöhung des Anteils des Dotierstoffes hat keine negativen Auswirkungen auf die Übergangstemperaturen.

Tabelle 7.3: Vergleich der Phasenabfolge in °C und der Spontanpolarisation P_s der Mischungen **e10** und **e20**. Die Phasenübergangstemperaturen wurden mittels Polarisationsmikroskopie und DSC im Aufheizen bestimmt. Dagegen geben die mit a bezeichneten Werte die Kristallisationstemperaturen beim Abkühlen an, welche mit DSC ermittelt wurden. Die Spontanpolarisation wurde bei einer relativen Temperatur von 10 K unterhalb des Phasenübergangs gemessen, während der mit b gekennzeichnete Wert 40 K unterhalb des Phasenübergangs erhalten wurde.

Substanz	Phasensequenz	$P_s / \text{nC cm}^{-2}$
e10	Cr -4 (-14 ^a) SmC* 63 SmA* 73 I	5.3
e20	Cr -7 (-18 ^a) SmC* 65 SmA* 75 I	7.5 (15.5 ^b)

System (siehe Abschnitt 3.4.1) gemessene normierte Schichtdicke über der relativen Temperatur aufgetragen.

Beide Mischungen zeigen die für das ‚de Vries‘-Verhalten typische Kurvenform. Beim Abkühlen erfolgt in der SmA*-Phase zunächst ein starker Anstieg der relativen Schichtdicke. In der SmC*-Phase kommt es schließlich nur zu einer geringen maximalen Schichtschmumpfung von 0.70 % für **e10** und 0.95 % für **e20**. Bei weiterem Abkühlen zeigen beide Mischungen eine Expansion der Schichtdicke von weniger als 3 %. Die höhere Dotierung mit **F11** hat also kaum einen negativen Einfluss auf den Verlauf der Schichtdicke und deshalb wird im Folgenden nur noch die Mischung **e20** untersucht. Letztlich weist diese Mischung in der SmC*-Phase über einen *sehr* großen Temperaturbereich von 60 K nur minimale Änderungen der Schichtdicke auf und kommt damit dem Ideal einer konstanten Schichtdicke sehr nahe.

Dieses Verhalten der Schichtdicke ist jedoch kein Selbstzweck. Es soll das Auftreten von Zick-Zack-Defekten in der SmC*-Phase verhindern und somit eine stabile Ausrichtung in Flüssigkristallzellen gewährleisten. Zunächst wurde die Ausrichtung in der SmA*-Phase untersucht. In Abbildung 7.7 werden der Hell- und Dunkelzustand zweier mit Nylon beschichteter und mit der Mischung **e20** gefüllter Flüssigkristallzellen verglichen. Abbildung 7.7a und 7.7b zeigen Aufnahmen einer von der Firma AWAT PPW gekauften 1.7 μm dicken Zelle, bei welcher die Nylon-Ausrichtungsschicht einseitig gerieben ist. Bei dieser Zelle musste langsam (mit -0.1 K min^{-1}), bei einer angelegten Rechteckspannung von $E_0 = 4.4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ und einer Frequenz von $f = 7 \text{ Hz}$, von der isotropen Phase abgekühlt werden, um eine einheitliche Ausrichtung zu erhalten. Selbst dann sind im Hellzustand (Abbildung 7.7a) noch schwarze Stellen zu sehen, welche den Kontrast beeinträchtigen. Dagegen sind in Abbildung 7.7c und 7.7d der Hell- und Dunkelzustand

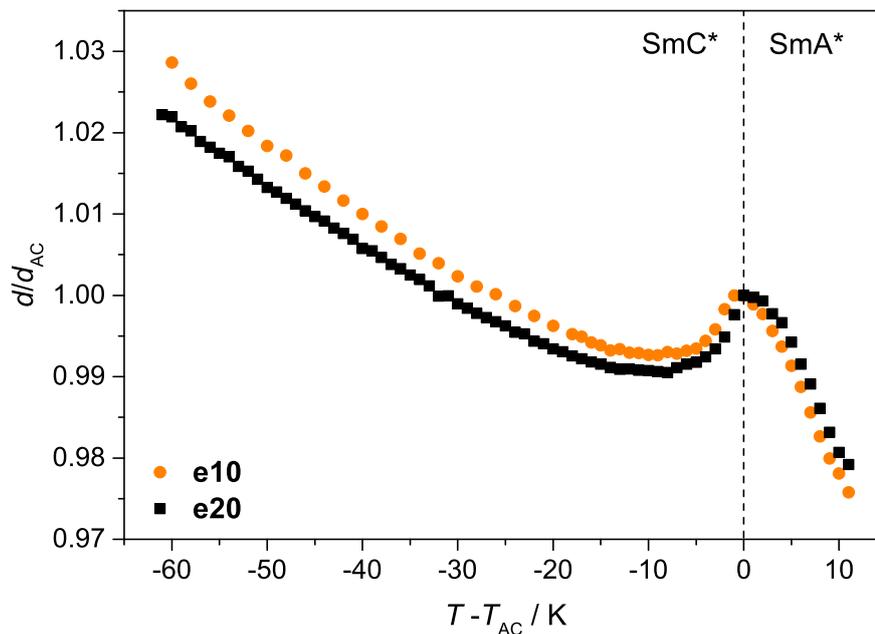


Abbildung 7.6: Vergleich der normierten smektischen Schichtdicke d/d_{AC} der Mischungen **e10** und **e20** in Abhängigkeit der relativen Temperatur $T - T_{AC}$. Beide Mischungen weisen in der SmC*-Phase über einen sehr großen Temperaturbereich eine fast konstante Schichtdicke mit einer maximale Schichtschumpfung $S_{max} < 1\%$ und einer Expansion bei tiefen Temperaturen von weniger als 3% auf.

dieser Mischung in einer von meiner Kollegin Ute Dawin an der Chalmers University of Technology (Göteborg, Schweden) hergestellten $2.0\ \mu\text{m}$ dicken Zelle, bei der die Nylon-Ausrichtungsschicht beidseitig (antiparallel) gerieben ist, gezeigt. Hier wurde schon bei schnellem Abkühlen ohne angelegtes elektrisches Feld eine einheitlichere Ausrichtung erzielt. Deshalb wurde die Ausrichtung der SmC*-Phase in dieser Zelle untersucht.

In der SmC*-Phase wurde beobachtet, ob Zick-Zack-Defekte auftreten, obwohl die Schichtdicke nur eine sehr kleine maximale Schichtschumpfung zeigt. Außerdem wurde untersucht, ob sich die Zunahme der Schichtdicke bei tiefen Temperaturen negativ auf die Orientierung auswirkt. In Abbildung 7.8 wird die Ausrichtung der Mischung **e20** bei vier verschiedenen Temperaturen bei mittlerer Helligkeit (Dunkelstellung plus 22.5°) verglichen. In der SmA*-Phase ohne angelegtes elektrisches Feld (Abbildung 7.8a) treten nur ein paar längliche Defekte entlang der Reibrichtung auf. Dagegen sind in der SmC*-Phase 5 K unterhalb des SmA*-SmC*-Phasenübergangs bei einem Feld von $E_0 = 3\ \text{V}\mu\text{m}^{-1}$ Zick-Zack-Defekte zu sehen (Abbildung 7.8b). Diese treten dann sowohl bei 20 K (Abbildung 7.8c) als auch bei 60 K unterhalb der Umwandlung (Abbildung 7.8e) nicht mehr auf.

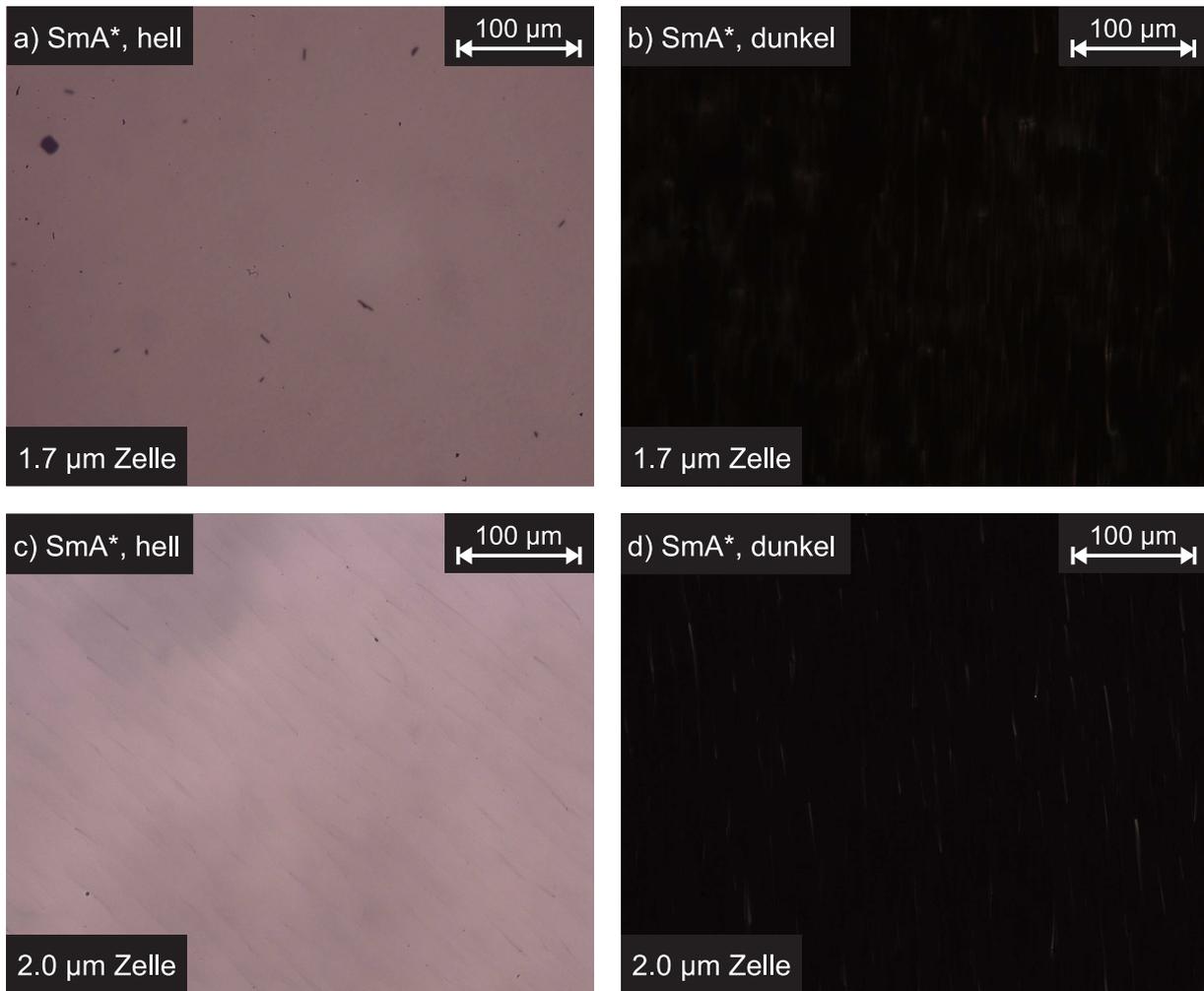


Abbildung 7.7: Vergleich der Ausrichtung der Mischung **e20** in der SmA*-Phase in zwei unterschiedlichen Flüssigkristallzellen: a) Hell- und b) Dunkelzustand einer gekauften 1.7 µm dicken Flüssigkristallzelle, bei welcher die Ausrichtungsschicht einseitig gerieben ist, bei 73°C. Diese Aufnahmen wurden nach langsamem Abkühlen mit einem angelegten elektrischen Feld gemacht. Der Hell- (c) und Dunkelzustand (d) einer von Ute Dawin hergestellten 2.0 µm dicken Zelle mit beidseitig geriebener Ausrichtungsschicht zeigten schon bei schnellem Abkühlen ohne angelegtes Feld bei 68°C eine einheitlichere Ausrichtung.

Vergleicht man diese Beobachtung mit dem Verlauf der relativen Schichtdicke in Abbildung 7.6, so lässt sich dieser Befund erklären. In der Nähe des Phasenübergangs tritt in der SmC*-Phase die größte Schichtschumpfung auf (obwohl sie mit $S_{\max} < 1\%$ immer noch sehr klein ist). Hier kann sich eine *chevron*-Anordnung bilden, welche das Auftreten von Zick-Zack-Defekten zur Folge hat. Bei weiterem Abkühlen nimmt die Schichtdicke aufgrund des ‚de Vries‘-Verhaltens wieder zu (siehe Abschnitt 6.3.2). Dann liegen die smektischen Schichten nicht mehr gefaltet vor und deshalb können keine Zick-Zack-Defekte mehr beobachtet werden (siehe Abbildung 1.6).

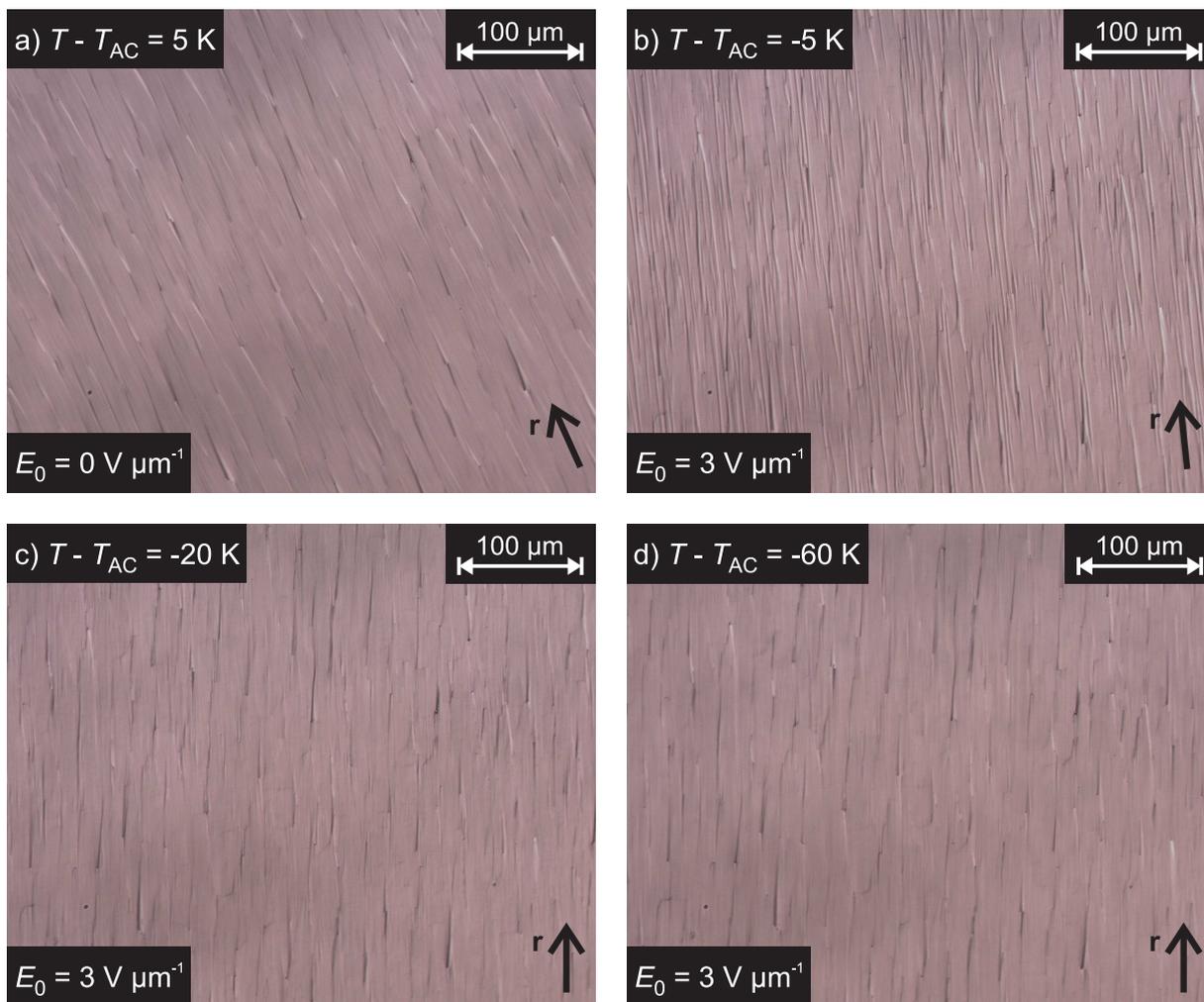


Abbildung 7.8: Vergleich der Ausrichtung der Mischung **e20** in einer $2.0\ \mu\text{m}$ dicken Flüssigkristallzelle mit beidseitig geriebener Nylon-Orientierungsschicht bei mittlerer Helligkeit (Dunkelstellung plus 22.5°) für vier verschiedene Temperaturen: a) In der SmA^* -Phase ohne angelegtes Feld treten nur ein paar längliche Defekte entlang der Reibrichtung **r** auf. b) In der SmC^* -Phase sind jedoch $5\ \text{K}$ unterhalb des SmA^* - SmC^* -Phasenübergangs bei einem Feld von $E_0 = 3\ \text{V}\ \mu\text{m}^{-1}$ Zick-Zack-Defekte sichtbar. Diese können dann sowohl bei $T - T_{\text{AC}} = -20\ \text{K}$ (c) als auch bei $T - T_{\text{AC}} = -60\ \text{K}$ (d) nicht mehr beobachtet werden.

Da die untersuchte Mischung eine extrem breite SmC^* -Phase aufweist, ist die Beobachtung der Ausrichtung bei tiefen Temperaturen ebenfalls von Interesse. Hier ergibt sich die neue Fragestellung nach dem Einfluss der *Zunahme* der Schichtdicke auf die Ausrichtung bei tiefen Temperaturen. Obwohl die Expansion der Schichtdicke im Vergleich zur Schichtdicke am Phasenübergang betragsmäßig mehr als doppelt so groß wie die maximale Schichtschumpfung ist, führt dies *nicht* zum erneuten Auftreten der Zick-Zack-Defekte. Der Anstieg der Schichtdicke bei tiefen Temperaturen hat also keine negativen Auswirkungen auf die Ausrichtung.

Es kann also zusammengefasst werden, dass die nur sehr kleinen Änderungen der smektischen Schichtdicke zwar das Entstehen der Zick-Zack-Defekte in unmittelbarer Nähe des SmA*-SmC*-Phasenübergangs nicht verhindern, aber dann dazu führen, dass diese Defekte bei erneutem Ansteigen der Schichtdicke wieder verschwinden. Auch die Expansion der Schichtdicke bei tiefen Temperaturen hat keine negativen Auswirkungen auf die Ausrichtung. Das ‚de Vries‘-Verhalten hat also das Vorhandensein einer defektfreien Ausrichtung über einen sehr großen Temperaturbereich (von $T-T_{AC} = -20$ K bis $T-T_{AC} = -60$ K) - einschließlich Raumtemperatur - zur Folge.

Neben der Breite der SmC*-Phase und der Ausrichtung in Flüssigkristallzellen sind auch die Größenordnung und der Verlauf des Direktorneigungswinkels wichtige Eigenschaften. Der mit einem elektrischen Feld von $E = 6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ am Polarisationsmikroskop bestimmte Neigungswinkel θ_{opt} (siehe Abschnitt 3.3.1) der Mischung **e20** ist in Abbildung 7.9 zu sehen. Der Neigungswinkel ist über mehr als 40 K - auch bei Raumtemperatur - praktisch temperaturunabhängig und weist in diesem Bereich mit $\theta_{\text{opt}} \approx 23.0^\circ$ einen Betrag nahe dem für Display-Anwendungen idealen Wert von $\theta_{\text{opt}} = 22.5^\circ$ auf.

Zu guter Letzt wird für eine mögliche Display-Anwendung auch noch eine schnelle elektro-optische Schaltzeit verlangt. In Abbildung 7.10 ist die angelegte Rechteckspannung der Stärke $E_0 = 5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ und Frequenz von $f = 71 \text{ Hz}$ (U_{Signal}) zusammen mit der

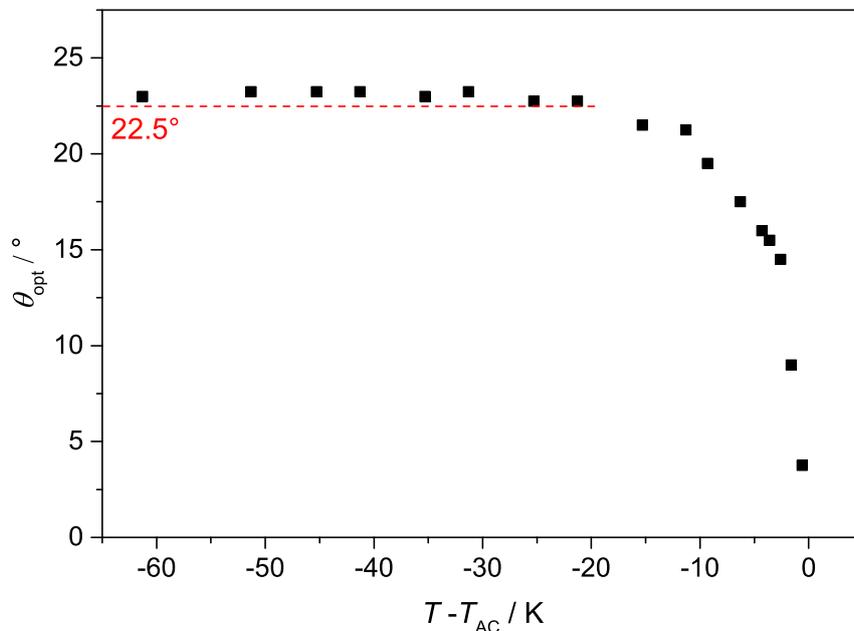


Abbildung 7.9: Auftragung des optisch mit einem Feld von $E = 6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ gemessenen Direktorneigungswinkels θ_{opt} der Mischung **e20** über die relative Temperatur. In der SmC*-Phase ist der Sättigungswert über mehr als 40 K konstant nahe dem Idealwert von $\theta = 22.5^\circ$.

aus der Messung der Transmission mit einer Photodiode bei Raumtemperatur erhaltenen Spannung (U_{Photo}) gegen die Zeit t aufgetragen. Die ferroelektrische Schaltzeit τ_{10-90} (hell/dunkel) beträgt hier nur $418 \mu\text{s}$ (siehe Abschnitt 3.3.5). Die starke Temperaturabhängigkeit von τ_{10-90} ist in Abbildung 7.11 zu sehen. So wurde bei 10 K unterhalb der Phasenübergangs $\tau_{10-90} = 118 \mu\text{s}$ erhalten, während die höhere Rotationsviskosität bei tieferen Temperaturen zu stark erhöhten Schaltzeiten führt. Allerdings sind selbst diese bei tiefen Temperaturen gemessenen Schaltzeiten deutlich schneller als die ungefähr $4-8 \text{ ms}$, die momentan in Displays mit nematischen Flüssigkristallen erreicht werden [131].

Es konnte also eine maßgeschneiderte Mischung formuliert werden, welche eine extrem breite SmC*-Phase bis weit unter Raumtemperatur mit einem über einen großen Temperaturbereich konstanten Direktorneigungswinkel nahe dem Idealwert von $\theta_{\text{opt}} = 22.5^\circ$ und einer schnellen Schaltzeit τ_{10-90} (hell/dunkel), welche selbst bei Raumtemperatur unter 0.5 ms liegt, verbindet. Diese Mischung weist in einer $2.0 \mu\text{m}$ dicken Flüssigkristallzelle mit antiparallel geriebener Nylon-Orientierungsschicht eine einheitliche Orientierung auf. Die beim Abkühlen vorübergehend sichtbaren Zick-Zack-Defekte sind aufgrund der Expansion der Schichtdicke bei Raumtemperatur wieder verschwunden und treten auch bei weiterer Expansion bei tieferen Temperaturen nicht wieder auf.

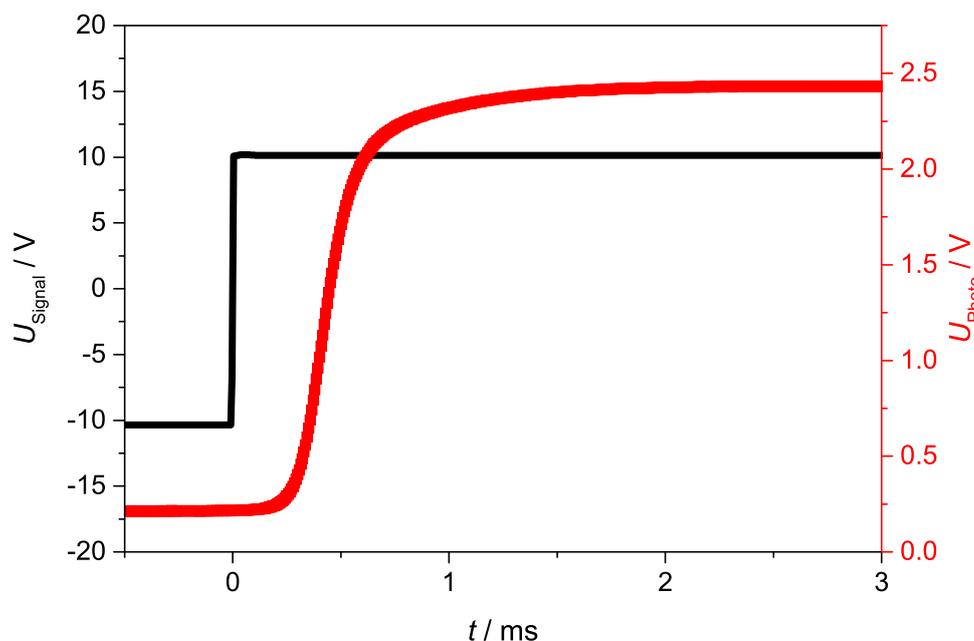


Abbildung 7.10: Auftragung der angelegten Rechteckspannung U_{Signal} und der bei Raumtemperatur aus der Transmissions-Messung mit einer Photodiode erhaltenen Spannung U_{Photo} gegen die Zeit t zur Messung der elektro-optischen Schaltzeit der Mischung **e20**.

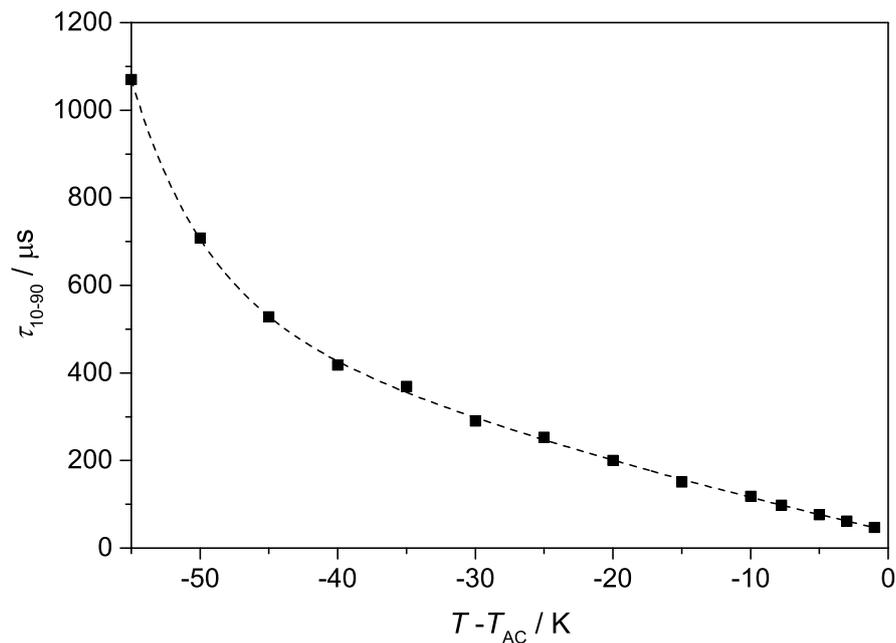


Abbildung 7.11: Temperaturabhängige Auftragung der Schaltzeit τ_{10-90} der Mischung **e20** für ein elektrisches Feld von $E_0 = 5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ mit einer Frequenz von $f = 71 \text{ Hz}$. Die Zunahme der Rotationsviskosität zu niedrigen Temperaturen hin führt auch zu langsameren Schaltzeiten. Trotzdem kann bei Raumtemperatur ($T - T_{AC} = -40 \text{ K}$) eine sehr schnelle Schaltzeit von $\tau_{10-90} = 418 \mu\text{s}$ gemessen werden.

Diese Untersuchungen können als Grundlage dienen, um einige Parameter noch weiter zu optimieren. Aus anwendungstechnischer Sicht sollte die Orientierungsschicht noch verbessert werden, um einen besseren Kontrast zu erreichen. Aus chemischer Sicht ist die Schaltzeit der Parameter mit der größten Optimierungsmöglichkeit. Um in Zukunft noch schnellere Schaltzeiten erreichen zu können, könnte ausgehend von dieser Mischung nach einem besseren chiralen Dotierstoff gesucht werden, welcher eine höhere Spontanzpolarisation induziert und damit - bei gleicher Rotationsviskosität - zu einer kürzeren Schaltzeit führt. Außerdem sollte durch die Synthese kleinerer Mesogene, welche dann auch eine niedrigere Rotationsviskosität besitzen sollten, eine Verbesserung der Schaltzeit erreicht werden können. So könnte z. B. der Alkoxy-*spacer* zwischen dem mesogenen Kern und der Carbosilan-Endgruppe von elf Methylen-Einheiten auf sechs verkürzt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige ‚de Vries‘-Materialien zu untersuchen sowie den Einfluss der thermodynamischen Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs und verschiedener chemischer Struktur motive auf das ‚de Vries‘-Verhalten zu klären. Außerdem sollten durch Formulierung die für Display-Anwendungen wichtigen Eigenschaften in einer Testmischung optimiert werden.

- Um den Einfluss der thermodynamischen Natur des SmA-SmC-Phasenübergangs auf den ‚de Vries‘-Charakter zu studieren, wurden im ersten Teil der Arbeit chiral dotierte Mischungen zweier homologer Organosiloxane untersucht. Nach Dotierung mit 10% **F11** konnte bei **SiloxPhPOC9** ein SmA-SmC-Phasenübergang schwach erster Ordnung beobachtet werden, während **SiloxPhPOC4** dann einen Übergang zweiter Ordnung aufwies. Voruntersuchungen zeigten, dass die Phasenumwandlung zwischen $x_{C4^*} = 0.30$ und $x_{C4^*} = 1.00$ trikritisch wird. Die Analyse von Direktorneigungswinkel- und Polarisationsmessungen mit Hilfe der Landau-Theorie führte anschließend zum Ergebnis, dass dieser trikritische Phasenübergang ungefähr bei der äquimolaren Mischung der beiden Organosiloxane auftritt. Der daraus berechnete elektrokline Effekt nahm mit größer werdendem Molenbruch x_{C4^*} vom Übergang erster Ordnung über die trikritische Umwandlung bis hin zum Übergang zweiter Ordnung kontinuierlich zu. Er zeigte aber nicht das ungewöhnliche, fast temperaturunabhängige Verhalten der Substanz **W415**, da die durch den Dotierstoff induzierte Spontanpolarisation weitaus kleiner ist als bei **W415** und deshalb moderate elektrische Felder nicht ausreichen, um überkritisches Verhalten zu induzieren. Röntgenmessungen zeigten, dass alle Mischungen ‚de Vries‘-Charakter besitzen. Das Auftreten dieses besonderen Verhaltens des SmA-SmC-

Phasenübergangs hängt also entgegen der ursprünglichen Annahme von Adriaan de Vries nicht von der Natur des Phasenübergangs ab.

- Nachdem die Bedeutung der Ordnung der Phasenumwandlung für das ‚de Vries‘-Verhalten geklärt war, wurde im zweiten Teil der Arbeit der Einfluss chemischer Struktur motive untersucht. Dafür wurden röntgenographische Untersuchungen und Messungen des Direktorneigungswinkels an Flüssigkristallen mit unterschiedlicher Länge der terminalen Carbosilan-Einheit und variiertes Ausrichtung des aromatischen Kerns (normal oder invertiert) sowie unterschiedlicher nanosegregierender Einheit (Siloxan oder Carbosilan) durchgeführt.

Durch Vergleich der 2D-Röntgenmessungen unterschiedlicher Flüssigkristalle mit 2-Phenylthiadiazol-Kern mit einem Trisilan konnte zum ersten Mal die Nanosegregation bei Organocarbosilanen direkt nachgewiesen werden. Dabei verhält sich die nanosegregierte Carbosilan-Teilschicht ähnlich wie dieses isotrop-flüssige Trisilan, weist allerdings eine schwach ausgeprägte Vorzugsrichtung auf. Die Verkürzung der Carbosilan-Endgruppe führte zur Abnahme der Nanosegregation sowie zur Zunahme der Orientierungsordnung in der SmA-Phase und deshalb auch zu verringertem ‚de Vries‘-Verhalten. Erstaunlicherweise zeigte selbst das Monosilan **SiPhTzOC6Cl** mit $R = 0.45$ einen beträchtlichen ‚de Vries‘-Charakter, wohingegen **C6PhTzOC6Cl** mit $R = 1.0$ konventionelles Verhalten aufwies. Ein weiteres überraschendes Ergebnis ist die Tatsache, dass offensichtlich auch dieser Flüssigkristall ohne nanosegregierende Carbosilan-Endgruppe Dimere bildet. Der Vergleich der lateralen Abstände der Kohlenwasserstoff-Segmente der Moleküle legte den Schluss nahe, dass längere Carbosilan-Endgruppen aufgrund ihrer größeren Querschnittsfläche diesen Abstand vergrößern und deshalb zu einer niedrigeren Orientierungsordnung in der SmA-Phase führen. Demzufolge wäre die nanosegregierende Einheit in zweifacher Hinsicht wichtig für das Auftreten des ‚de Vries‘-Verhaltens: einerseits zur Erhöhung der Translationsordnung und andererseits zur Senkung der Orientierungsordnung.

Die Homologen der untersuchten Serie neuartiger Organocarbosilane mit 5-Phenylpyrimidin-Kern gehören zu den besten bisher bekannten ‚de Vries‘-Substanzen. Besonders **TriSiPhPOC6** weist mit einer niedrigen Maßzahl von $R = 0.24$ und einer breiten SmC-Phase interessante Eigenschaften auf. Bei diesem System handelt es sich um die ersten Organocarbosilane mit ‚de Vries‘-Verhalten, welche nicht die UV-instabile terminale Kohlenstoff-Chlor-Bindung aufweisen. Sowohl bei diesen Organocarbosilanen als auch bei den analogen Organosiloxanen führte eine Invertierung des mesogenen Kerns zu einer größeren prozentualen

Schrumpfung der smektischen Schichtdicke beim Abkühlen in der SmC-Phase. Überraschenderweise beeinflusste die Ausrichtung des Kerns auch die absolute Schichtdicke, welche bei invertiertem Kern signifikant größer war.

Durch zahlreiche 2D-Röntgenmessungen an smektischen *Monodomänen* einheitlicher Direktorneigungsrichtung konnte der Mechanismus der SmA-SmC-Phasenumwandlung vom ‚de Vries‘-Typ aufgeklärt werden. Die Kompensation, der durch den in der SmC-Phase zunehmenden Direktorneigungswinkel hervorgerufenen Schichtschumpfung, kann entweder nur durch den Anstieg der Orientierungsordnung oder durch eine Kombination von ansteigender Orientierungsordnung und zunehmender effektiver Moleküllänge L_{eff} erfolgen. In beiden Fällen ist die Voraussetzung für das ‚de Vries‘-Verhalten eine niedrige Orientierungsordnung in der SmA-Phase, welche dann in der SmC-Phase ansteigt. Das Ausmaß des Beitrags der effektiven Moleküllänge zur Kompensation der Schichtschumpfung hängt in erster Linie vom aromatischen Kern ab. Im Falle der von Dorothee Nonnenmacher untersuchten planaren Kerne sind die Wechselwirkungen zwischen diesen so stark, dass L_{eff} konstant bleibt. Beim in dieser Arbeit verwendeten nicht-planaren 5-Phenylpyrimidin-Kern ist die Ausrichtung des Kerns entscheidend. Bei invertiertem Kern nimmt L_{eff} in der SmC-Phase kaum zu. Dahingegen liefert die in der SmC-Phase ansteigende effektive Moleküllänge bei normaler Ausrichtung des Kerns einen signifikanten Beitrag zur Kompensation der Schichtschumpfung. Dieser liegt teilweise fast in der Größenordnung des Anstiegs der Orientierungsordnung. Mit den aus den orientierten 2D-Röntgenmessungen berechneten effektiven Moleküllängen konnte schließlich ein Modell dieser nanosegregierten Schichten erstellt werden.

- Der letzte Teil dieser Arbeit ist der Formulierung einer ferroelektrischen ‚de Vries‘-Mischung gewidmet, deren Eigenschaften für mögliche Display-Anwendungen optimiert sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Dotierung der eutektischen Mischung von **TriSiPhTzC6Cl** und **TriSiPhPzOC7Cl** mit 20% **F11** in einer extrem breiten SmC*-Phase von -7 °C bis 65 °C resultiert. Der optische Direktorneigungswinkel dieser Mischung entspricht mit ca. 23° bei Raumtemperatur fast dem Idealwert von 22.5°. Röntgenographische Untersuchungen der smektischen Schichtdicke ergaben eine maximale Schichtschumpfung von nur 0.95 %, weshalb bei Raumtemperatur eine einheitliche Ausrichtung ohne störende Zick-Zack-Defekte in SSFLC-Zellen erzielt werden konnte. In Flüssigkristallzellen mit beidseitig geriebener Ausrichtungsschicht wurde diese Ausrichtung spontan erreicht. Neben diesen für einen hohen Kontrast wichtigen Eigenschaften zeigte die Mischung auch eine schnell-

le elektro-optische Schaltzeit, welche bei Raumtemperatur und einem elektrischen Feld von $E_0 = 5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ unter 0.5 ms betrug. Es konnte also eine ferroelektrische ‚de Vries‘-Mischung hergestellt werden, welche bei Raumtemperatur eine einheitliche und defektfreie Ausrichtung der SmC*-Phase in Flüssigkristallzellen mit nahezu idealem Wert des optischen Direktorneigungswinkels und schneller Schaltzeit verbindet.

Damit erweitert diese Arbeit die Bibliothek bekannter Flüssigkristalle vom ‚de Vries‘-Typ um neuartige und stabilere Strukturen und liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des SmA-SmC-Phasenübergangs dieser Substanzen. Speziell konnten wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der thermodynamischen Ordnung des Phasenübergangs, der nanosegregierenden Siloxan-/Carbosilan-Endgruppen und der Geometrie des aromatischen Kerns gewonnen werden, welche in Zukunft die Synthese maßgeschneiderter ‚de Vries‘-Flüssigkristalle erleichtern. Schließlich wurde eine Testmischung mit einer Kombination guter Eigenschaften als ‚Prototyp‘ für mögliche Display-Anwendungen hergestellt.

Kapitel 9

Summary

The aim of this thesis was to investigate novel 'de Vries' substances as well as to clarify the influence of the thermodynamic nature of the SmA-SmC phase transition and different chemical structure motifs on the 'de Vries' behavior. In addition, important properties for display applications should be optimized by formulation of a mixture.

- In the first part of this work chiral doped mixtures of two homologous organosiloxanes were investigated to study the influence of the thermodynamic nature of the SmA-SmC phase transition on the 'de Vries' behavior. Doping with 10% **F11** resulted in a weak first-order SmA-SmC phase transition for **SiloxPhPOC9** while **SiloxPhPOC4** exhibited a second-order phase transition in that case. Preliminary investigations showed that the phase transformation becomes tricritical between $x_{C4^*} = 0.30$ and $x_{C4^*} = 1.00$. The analysis of measurements of the director tilt angle and the polarization in terms of the Landau theory led to the result that this tricritical phase transition appears approximately at the equimolar mixture of the two organosiloxanes. The electroclinic effect calculated from this was continuously increasing with growing mole fraction x_{C4^*} , starting with a first-order phase transition over the tricritical point to the second-order transition. However, the electroclinic effect didn't show the extraordinary almost temperature-independent behavior of the substance **W415**, because doping of these mixtures resulted in a far smaller spontaneous polarization than for **W415**. As a consequence, moderate electrical fields are not sufficient to induce supercritical behavior. X-ray investigations revealed a significant 'de Vries' character for all mixtures. Therefore, in clear contrast to the initial assumption of Adriaan de Vries the occurrence of this special behavior of the SmA-SmC phase transition is not dependent on the nature of the phase transition.

- After clarifying the relevance of the phase transition's order on the 'de Vries' behavior, the second part of this thesis is focused on studying the influence of chemical structure motifs. For that reason X-ray investigations and measurements of the director tilt angle were carried out on liquid crystals with a different length of the terminal carbosilane unit and varied orientation of the aromatic core (normal or inverted) together with a different nanosegregating segment (siloxane or carbosilane).

Comparison of 2D X-ray measurements from different liquid crystals containing a 2-phenylthiadiazole core with a trisilane provided the first direct experimental evidence of nanosegregation of organocarbosilanes. The behavior of the nanosegregated carbosilane sublayer is similar to this isotropic-liquid trisilane, although the sublayer displays a weak orientational order. Shortening the carbosilane end-group resulted in a decrease of the nanosegregation as well as in an increase of the orientational order in the SmA phase which led to reduced 'de Vries' behavior. Astonishingly, even the monosilane **SiPhTzOC6Cl** exhibited with $R = 0.45$ a considerable 'de Vries' character whereas **C6PhTzOC6Cl** showed conventional behavior ($R = 1.0$). Another surprising result is the fact that apparently this liquid crystal without a nanosegregating end-group forms dimers as well. Comparing the lateral distances between the hydrocarbon segments of the molecules led to the conclusion that longer carbosilane end-groups increase this distance due to their bigger cross sectional area and this causes less orientational order in the SmA phase. Accordingly, the nanosegregating unit seems to play a dual role in promoting 'de Vries' behavior by increasing translational order and decreasing orientational order.

The investigated novel homologous organocarbosilanes with a 5-phenylpyrimidine core are among the best 'de Vries' substances known up to now. In particular, **TriSi-PhPOC6** exhibits interesting properties with a low R value of 0.24 and a broad SmC phase. These substances are the first organocarbosilanes showing 'de Vries' behavior while not containing the terminal carbon-chlorine bonding which is unstable against UV light. Inverting the mesogenic core led to a bigger relative shrinkage of the smectic layer thickness by cooling in the SmC phase, both for the organocarbosilanes and the analogous organosiloxanes. Surprisingly, the orientation of the core also had an influence on the absolute layer spacing, which was substantially bigger in case of the inverted core.

Several 2D X-ray measurements on smectic monodomains with uniform tilt direction provided the opportunity to reveal the mechanism of the 'de Vries'-type SmA-SmC phase transition. The layer shrinkage caused by the emerging director tilt in the SmC phase can either be compensated by an increase of the orientational order alone

or by a combination of increasing both orientational order and effective molecular length L_{eff} . The requirement for 'de Vries' behavior is in both cases a low orientational order in the SmA phase which is then increasing in the SmC phase. The extent of the contribution of the effective molecular length to the compensation of the layer shrinkage is primarily dependent on the aromatic core. In the case of planar cores investigated by Dorothee Nonnenmacher there are such strong interactions between them that L_{eff} remains constant. Regarding the non-planar 5-phenylpyrimidine core investigated in this work, the orientation of the core is important. In the case of the inverted core there is only a small increase in L_{eff} . In clear contrast, the increase of the effective molecular length in the SmC phase provides a considerable contribution to the compensation of the layer shrinkage for the normal orientation of the core. This contribution is sometimes almost in the same order of magnitude as the increase in orientational order. Finally, the effective molecular lengths determined from oriented 2D X-ray measurements provided the opportunity to create a model of these nanosegregated layers.

- The last part of this work deals with the formulation of a ferroelectric 'de Vries' mixture whose properties are optimized for possible display applications. It could be shown that doping the eutectic mixture of **TriSiPhTzC6Cl** and **TriSiPhPzOC7Cl** with 20 % **F11** resulted in an extreme broad SmC* phase ranging from -7 °C to 65 °C. The optical director tilt angle of this mixture of approximately 23° at room temperature almost equals the ideal value of 22.5°. X-ray investigations of the smectic layer spacing revealed a maximum layer shrinkage of only 0.95 %, enabling a uniform alignment without disturbing Zig-Zag defects in SSFLC cells. In liquid crystal cells which are rubbed on both sides this alignment could be achieved spontaneously. In addition to these properties which are important for obtaining a high contrast ratio, the mixture also showed a fast electro-optical switching time of less than 0.5 ms at room temperature with an electric field of $E_0 = 5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. In conclusion, a ferroelectric mixture could be formulated combining at room temperature a uniform and defect-free alignment of the SmC* phase in liquid crystal cells with an almost ideal value of the optical director tilt angle and a fast response time.

Thus, this thesis extends the library of known 'de Vries'-type liquid crystals by novel and more stable structures and provides an important contribution to the understanding of the SmA-SmC phase transition of these substances. Especially, there could be obtained essential insights into the influence of this phase transition's thermodynamic nature, the nanosegregating siloxane/carbosilane end-groups and the geometry of the aromatic core.

Summary

In future, this new knowledge will make it easier to synthesize tailored 'de Vries' liquid crystals. Finally, a mixture with a combination of good properties was formulated as a 'prototype' for possible display applications.

Kapitel 10

Literatur

- [1] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472.
- [2] K. Hiltrop, K. Kratzat, T. Engels, W. von Rybinski und C. C. Müller-Goymann, „Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlage, Entwicklung, Anwendung“, H. Stegemeyer (Hrsg.), Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1999**.
- [3] „Handbook of Liquid Crystals“, D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess und V. Vill (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [4] G. Heppke und C. Bahr, „Flüssigkristalle“, in *Bergmann, Schäfer - Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Vielteilchen-Systeme*, W. Raith (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin **1992**.
- [5] J. P. F. Lagerwall und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 20-45.
- [6] D. Nonnenmacher, „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in smektischen Flüssigkristallen vom de Vries-Typ“, Universität Stuttgart, **2014**.
- [7] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim. (UDSSR)* **1942**, 16, 132-147.
- [8] J. v. Neumann, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1932**, 18(3), 263-266.
- [9] A. J. Leadbetter und P. G. Wrighton, *J. Phys. (Paris)* **1979**, 40, C3-234 - 242.
- [10] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1971**, 4(3), 1238-1246.
- [11] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1972**, 6(3), 936-947.
- [12] Y. Takanishi, A. Ikeda, H. Takezoe und A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **1995**, 51(1), 400-406.

- [13] J. Watanabe und M. Hayashi, *Macromolecules* **1989**, *22*, 4083-4088.
- [14] M. Krüger, „Kollektive Dynamik ferro- und antiferroelektrischer Flüssigkristalle in elektrischen Feldern“, Mensch & Buch Verlag, Berlin, **2007**.
- [15] R. B. Meyer, L. Liebert, R. Srzelecki und P. Keller, *J. Phys. (Paris) Lett.* **1975**, *36*, L-69 - 71.
- [16] R. P. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2033-2045.
- [17] N. A. Clark und S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899-901.
- [18] S. Garoff und R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 848-851.
- [19] F. Giesselmann, „Smectic A-C Phase Transitions in Liquid Crystals“, Shaker Verlag Aachen, Clausthal, **1997**.
- [20] J. Kanbe, H. Inoue, A. Mizutome, Y. Hanyuu, K. Katagiri und S. Yoshihara, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 3-26.
- [21] J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino und B. Žekš, „Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications, Ferroelectricity and Related Phenomena“, G. W. Taylor (Hrsg.), Gordon and Breach, Philadelphia, **1991**.
- [22] S. T. Lagerwall, „Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals“, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [23] S. Fukuda, Y. Ouchi, H. Arai, H. Takano, K. Ishikawa und H. Takezoe, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1055-1073.
- [24] S. T. Lagerwall, M. Matuszczyk und T. Matuszczyk, *Proc. SPIE* **1998**, *3318*, 2-38.
- [25] N. Kapernaum, „Stabilität und Phasenumwandlungen von fluiden smektischen Flüssigkristallen mit ungewöhnlich niedrigen Ordnungsparametern“, Mensch & Buch Verlag, Berlin, **2011**.
- [26] L. Li, C. D. Jones, J. Magolan und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2313-2318.
- [27] J. C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, D. Nonnenmacher, K. Ayub, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 364-370.
- [28] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *41*, 27-31.
- [29] A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **1979**, *72*, 25-31.

- [30] A. de Vries, A. Ekachai und N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1979**, *49*, 143-152.
- [31] M. D. Radcliffe, M. L. Brostrom, K. A. Epstein, A. G. Rappaport, B. N. Thomas, R. Shao und N. A. Clark, *Liq. Cryst.* **1999**, *26(6)*, 789-794.
- [32] D. Nonnenmacher, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux und F. Giesselmann, *Chem-PhysChem* **2013**, *14*, 2990-2995.
- [33] F. Giesselmann, „Orientational fluctuations and the nature of smectic A to C transitions in de Vries-type smectics“, *Vortrag*, Kingston (Kanada), **2013**.
- [34] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann und M. D. Radcliffe, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 031703.
- [35] S. T. Lagerwall, P. Rudquist und F. Giesselmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *510*, 148-157.
- [36] N. Hayashi, T. Kato, A. Fukuda, J. K. Vij, Y. Panarin, J. Nacir, R. Shashidhar, S. Kawada und S. Kondoh, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 041705.
- [37] A. Sanchez Castillo, „Polarized micro-Raman spectroscopy: A modern technique to study the molecular orientational order of nematic and smectic liquid crystals“, Dr. Hut, München, **2013**.
- [38] W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1959**, *14*, 882-889.
- [39] W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1960**, *15*, 287-292.
- [40] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8(7)*, 1485-1508.
- [41] H. J. Coles, H. Owen, J. Newton und P. Hodge, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 739-144.
- [42] E. Corsellis, D. Guillon, P. Kloess und H. Coles, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 235-239.
- [43] S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf und R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1993-2000.
- [44] M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge und H. J. Coles, *J. Phys. II* **1996**, *6*, 271-279.
- [45] K. Saunders, *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 061708.
- [46] P. Collings, B. R. Ratna und R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 021705.
- [47] R. G. Horn, *J. Phys. (Paris)* **1978**, *39*, 105-109.

- [48] H. Yoon, D. M. Agra-Kooijman, K. Ayub, R. P. Lemieux und S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 087801.
- [49] F. Giesselmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kašpar, V. Hamplová und M. Glogarová, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 598-602.
- [50] M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt und R. Shashidhar, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, *61*, 1579.
- [51] J. V. Selinger, P. J. Collings und R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 061705.
- [52] M. Rössle, R. Zentel, J. P. F. Lagerwall und F. Giesselmann, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 883-887.
- [53] N. Kapernaum, D. M. Walba, E. Korblova, C. Zhu, C. Jones, Y. Shen, N. A. Clark und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 890-892.
- [54] L. M. Blinov, „Behavior of Liquid Crystals in Electric and Magnetic Fields“, Kapitel VIII, in *Handbook of Liquid Crystals*, 1, D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess und V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [55] D. M. Walba und N. A. Clark, „Methods and apparatus for detection of molecular chirality“, Patent, US2006/0266978 A1, USA, englisch, **2006**.
- [56] D. M. Walba, L. Eshdat, E. Korblova, R. Shao und N. A. Clark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1473-1475.
- [57] F. Giesselmann und P. Zugenmaier, *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 1762-1772.
- [58] S. Bezner, M. Krueger, V. Hamplová, M. Glogarová und F. Giesselmann, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 054902.
- [59] Q. Song, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 343-350.
- [60] C. Hägele, „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in homologen Reihen flüssigkristalliner diskotischer Teträphenylen-Derivate“, Mensch & Buch Verlag, Berlin, **2008**.
- [61] D. Demus und L. Richter, „Textures of Liquid Crystals“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1978**.
- [62] I. Dierking, „Textures of Liquid Crystals“, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [63] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim, „Differential Scanning Calorimetry“, Springer-Verlag, Berlin, **2003**.

- [64] J. Etxebarria, A. Remón, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez-jubindo und T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 150b, 257-263.
- [65] A. Langhoff und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 424-432.
- [66] M. Grob, „Hochauflösende computergestützte Messung zur Temperaturabhängigkeit von Ordnungsparametern in ausgewählten ferroelektrischen Flüssigkristallen“, *Zulassungsarbeit*, Universität Stuttgart, **2007**.
- [67] D. Nonnenmacher, „Nanosegregierte, ferroelektrische Flüssigkristalle mit terminalen Trisiloxangruppen: Struktur, Phasenumwandlungen und Eigenschaften.“, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2008**.
- [68] C. Bahr und G. Heppke, *Liq. Cryst.* **1987**, 2, 825-831.
- [69] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda und E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L661-663.
- [70] F. Giesselmann, A. Heimann und P. Zugenmaier, *Ferroelectrics* **1997**, 200, 237-256.
- [71] M. de Broglie und E. Friedel, *C. R. Acad. Sci.* **1923**, 176, 738-740.
- [72] J. M. Seddon, „Structural studies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction“, Kapitel VIII, in *Handbook of Liquid Crystals*, 1, D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess und V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [73] „Instruction Manual - SAXSess: Small-angle X-ray Scattering System“, Anton Paar, Graz, Austria, **2008**.
- [74] „SAXSess training: Alignment principles“, www.anton-paar.com, Graz, **2008**.
- [75] D. L. Dorset, *J. Lipid Res.* **1987**, 28, 993-1005.
- [76] T. C. Huang, H. Toray, T. N. Blanton und Y. Wu, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 180-184.
- [77] R. P. Godwin, „Springer Tracts in Modern Physics“, G. Hoehler (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg, 2-73, **1969**.
- [78] „NanoStar SAXS-System - User's Manual Vol. 2“, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, **2006**.
- [79] G. Dietze, „Röntgenuntersuchungen an Flüssigkristallen“, *Zulassungsarbeit*, Universität Stuttgart, **2007**.
- [80] A. J. Leadbetter und E. K. Norris, *Mol. Phys.* **1979**, 38, 669-686.

- [81] S. Diele, H. Kresse und D. Demus, *Z. Phys. Chem.* **1980**, 261, 759-760.
- [82] G. R. Luckhurst, *Ber. Bunsen Ges.* **1993**, 97, 1169-1187.
- [83] P. Davidson, D. Petermann und A. M. Levelut, *J. Phys. II* **1995**, 5, 113-131.
- [84] S. Droulias, A. Vanakaras und D. Photinos, *Liq. Cryst.* **2010**, 37, 969-976.
- [85] A. Sanchez Castillo, A. Bogner und F. Giesselmann, „De Vries liquid crystals studied by polarized Raman spectroscopy and X-ray diffraction: sugar-loaf or unconventional distribution function?“, *in Vorbereitung*, .
- [86] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
- [87] A. R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2010**, 32, 174-182.
- [88] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [89] J. P. F. Lagerwall und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 20-45.
- [90] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **1937**, 11, 26.
- [91] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **1937**, 11, 545.
- [92] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* **1972**, B274, 758.
- [93] C. C. Huang und J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **1982**, 25, 3385-3388.
- [94] R. J. Birgenau, C. W. Garland, A. R. Kortan, J. D. Lister, M. Meichle, B. M. Ocko, C. Rosenblatt, L. J. Yu und J. W. Goodby, *Phys. Rev. A* **1983**, 27, 1251-1254.
- [95] Y. Galerne, *Phys. Rev. A* **1981**, 24, 2284-2286.
- [96] V. L. Indenbom, S. A. Pikin und E. B. Loginov, *Kristallographiya* **1976**, 21, 1093-1100.
- [97] B. Žekš, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 114, 259-270.
- [98] C. Bahr, G. Heppke und B. Sabaschus, *Ferroelectrics* **1988**, 84, 103-118.
- [99] P. Archer, I. D. V. Görtz und J. W. Goodby, *Eur. Phys. J. E* **2008**, 25, 385-393.
- [100] P. Archer, I. Dierking und M. Hird, *Soft Matter* **2006**, 3, 207-213.
- [101] C. Bahr und G. Heppke, *Phys. Rev. A* **1989**, 39(10), 5459-5461.

- [102] M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall und F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 051706.
- [103] K. Saunders, D. Hernandez, S. Pearson und J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 197801.
- [104] G. S. Iannacchione, C. W. Garland, P. M. Johnson und C. C. Huang, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 51-55.
- [105] R. D. Kamien und J. V. Selinger, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, R1-22.
- [106] J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13842-13843.
- [107] B. E. Smart, R. E. Banks, B. E. Smart und J. C. Tatlow (Hrsg.), Plenum Press, New York **1994**.
- [108] C. Tschierske, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 935-959.
- [109] J. Naciri, J. Ruth, G. Crawford, R. Shashidhar und B. R. Ratna, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1397-1402.
- [110] R. A. Reddy, C. Zhu, R. Shao, E. Korblova, T. Gong, Y. Shen, E. Garcia, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, D. M. Walba und N. A. Clark, *Science* **2011**, *332*, 72-77.
- [111] T. Hegmann, M. R. Meadows, M. D. Wand und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 185-190.
- [112] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee und E. P. Raynes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754-2787.
- [113] G. F. Starkulla, E. Kapatsina, A. Baro, F. Giesselmann, S. Tussetschläger, M. Kaller und S. Laschat, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 1-10.
- [114] I. Rupa, K. M. Mulligan, J. C. Roberts, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3729-3735.
- [115] H. Molsen, Forth Dimension Displays, Hamburg, *persönliche Mitteilung*.
- [116] A. Bogner, „Dielektrische und röntgenographische Untersuchungen an Mischungen eines nanosegregierenden ferroelektrischen Flüssigkristalls“, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2009**.
- [117] Q. Song, A. Bogner, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8202-8204.

- [118] C. S. Hartley, N. Kapernaum, J. C. Roberts, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2329-2337.
- [119] K. M. Mulligan, A. Bogner, Q. Song, C. P. J. Schubert, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8270-8276.
- [120] A. Baeyer, *Ber. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1286-1288.
- [121] B. K. Sadashiva, R. A. Reddy, R. Pratibha und N. V. Madhusudana, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 943-950.
- [122] R. Bishop, M. L. Scudder, D. C. Craig, A. N. M. M. Rahman und S. F. Alshahateet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *440*, 173-186.
- [123] S. Jen, N. A. Clark und P. S. Pershan, *Phys. Rev. A* **1973**, *31*, 1552-1556.
- [124] D. M. Agra-Kooijman, H. Yoon, S. Dey und S. Kumar, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 032506.
- [125] C. Müller, „Optische Doppelbrechung von smektischen Flüssigkristallen des de Vries Typs“, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, **2014**.
- [126] M. Berek, *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* **1920**, *55*, 615-626.
- [127] S. Dieterich, „Phasenumwandlungen flüssigkristalliner Phenylpyrimidine: Vergleichende Röntgenographische Untersuchungen zu Orientierungsordnung und smektischer Schichtstruktur“, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, **2013**.
- [128] N. Hu, R. Shao, C. Zhu, Y. Shen, C. Park, E. Korblova, C. Guerra, J. A. Rego, A. Hexemer, N. A. Clark und D. M. Walba, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1869-1874.
- [129] W. N. Thurmes, M. D. Wand, R. T. Vohra, K. M. More und D. M. Walba, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1061-1068.
- [130] G. Wedler und H.-J. Freund, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, *6*, 346f, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [131] K. Tarumi, „Review of Liquid Crystal Display Technology and Future Outlook“, 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, *Vortrag*, Magdeburg, **2013**.

Anhang

Anhang A

Systematische Namen und Phasensequenzen

In Tabelle A.1 und A.2 sind die systematischen Namen und Phasensequenzen aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen aufgeführt. Wenn nicht anders gekennzeichnet, sind die von der Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux mit DSC und Polarisationsmikroskopie im Aufheizen ermittelten Übergangstemperaturen in °C angegeben. n und m bezeichnen die Anzahl der Methyleinheiten der Alkylketten. Es werden folgende Abkürzungen für die Benennung der Phasen verwendet: Cr = kristallin, Cr' = zweite kristalline Phase, SmC = SmC-Phase, SmB = SmB-Phase, SmA = SmA-Phase, I = isotrop.

Tabelle A.1: Erster Teil der Auflistung der systematischen Namen und Phasensequenzen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Es sind die von der Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux mit DSC und Polarisationsmikroskopie im Aufheizen ermittelten Übergangstemperaturen in °C angegeben. Für die mit a bezeichneten Substanzen sind die von mir bestimmten Umwandlungstemperaturen angegeben. Die mit c gekennzeichnete SmB-Phase trat nur im Abkühlen auf (monotrop).

Abkürzung	systematischer Name und Phasensequenz
TriSiPhTzOC_nCl	2-((<i>n</i> -Chloroalkyl)oxy)-5-(4-((11-(((dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)methyl)dimethylsilyl)undecyl)oxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol <i>n</i> = 3: Cr 17 SmC 62 SmA 66 I <i>n</i> = 4: Cr -2 Cr' 5 SmC 72 I <i>n</i> = 5: Cr 32 Cr' 26 SmC 75 I <i>n</i> = 6: Cr 24 SmC 78 I
DiSiPhTzOC_nCl	2-((<i>n</i> -Chloroalkyl)oxy)-5-(4-((11-(dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)undecyl)oxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol <i>n</i> = 3: Cr 26 SmC 66 SmA 77 I <i>n</i> = 4: Cr 13 SmC 76 SmA 80 I <i>n</i> = 5: Cr 40 Cr' 44 SmC 82 SmA 84 I <i>n</i> = 6: Cr 33 Cr' 36 SmC 83 I
SiPhTzOC_nCl	2-((<i>n</i> -Chloroalkyl)oxy)-5-(4-((11-(trimethylsilyl)undecyl)oxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol <i>n</i> = 3: Cr 56 SmA 87 I <i>n</i> = 4: Cr 33 SmA 88 I <i>n</i> = 5: Cr 45 SmA 91 I <i>n</i> = 6: Cr 36 SmC 63 SmA 90 I
C_mPhTzOC₆Cl	2-((6-Chlorohexyl)oxy)-5-(4-(alkyloxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol <i>m</i> = 6: Cr 55 SmC 58 SmA 81 I <i>m</i> = 11: Cr (52 SmB) ^c 66 SmA 92 I
TriSiPhTzC₆Cl^a	2-(6-Chlorohexyl)-5-(4-((11-(((dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)methyl)dimethylsilyl)undecyl)oxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol Cr 13 SmC 59 SmA 68 I
TriSiPhPzOC₇Cl^a	3-((7-Chloroheptyl)oxy)-6-(4-((11-(((dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)methyl)dimethylsilyl)undecyl)-oxy)phenyl)-pyridazin Cr 39 SmC 72 SmA 82 I

Tabelle A.2: Zweiter Teil der Auflistung der systematischen Namen und Phasensequenzen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Es sind die von der Arbeitsgruppe um Robert P. Lemieux mit DSC und Polarisationsmikroskopie im Aufheizen ermittelten Übergangstemperaturen in °C angegeben. Die Umwandlungstemperatur der mit b bezeichneten Substanz ist Literatur [129] entnommen. Die mit c gekennzeichneten Phasen traten nur im Abkühlen auf (monotrop).

Abkürzung	systematischer Name und Phasensequenz
SiloxPhPOCn	5-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxanyl)undecyl)oxy)-phenyl)-2-(alkyloxy)pyrimidin $n = 4$: Cr 45 SmC 58 SmA 80 I $n = 9$: Cr 70 SmC 75 SmA 78 I
SiloxPhPOCn(inv)	2-((11-(1,1,3,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxanyl)undecyl)oxy)-5-(4-(alkyloxy)phenyl)pyrimidin $n = 4$: Cr 41 SmC 58 SmA 83 I $n = 9$: Cr 55 SmC 68 SmA 77 I
TriSiPhPOCn	5-(4-((11-(((Dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)methyl)-dimethylsilyl)undecyl)oxy)phenyl)-2-(alkyloxy)pyrimidin $n = 4$: Cr 43 SmC 44 SmA 68 I $n = 5$: Cr 34 Cr' 40 SmC 55 SmA 66 I $n = 6$: Cr 33 SmC 64 SmA 69 I $n = 7$: Cr 64 SmC 65 SmA 67 I $n = 8$: Cr 58 SmC 66 SmA 68 I $n = 9$: Cr 67 (SmC 65) ^c (SmA 66) ^c I
TriSiPhPOCn(inv)	2-((11-(((Dimethyl((trimethylsilyl)methyl)silyl)methyl)-dimethylsilyl)undecyl)oxy)-5-(4-(alkyloxy)phenyl)pyrimidin $n = 4$: Cr 39 SmC 42 SmA 68 I $n = 5$: Cr 44 SmC 48 SmA 66 I $n = 6$: Cr 48 SmC 59 SmA 72 I $n = 7$: Cr 51 SmC 61 SmA 70 I $n = 8$: Cr 56 SmC 63 SmA 70 I $n = 9$: Cr 57 Cr' 60 SmC 63 SmA 69 I
F11	5-(((2R,3R)-2,3-Difluorooctyl)oxy)-2-(4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxanyl)undecyl)oxy)phenyl)pyrimidin Cr 67 SmC* 97 SmA* 99 I
MDW510^b	5-(((2R,3R)-2,3-Difluorohexyl)oxy)-2-(4-octylphenyl)pyridin Cr 85 I
TriSilan	2,2,4,4,6-Pentamethyl-2,4,6-trisilaheptan

Anhang B

Übersicht über die in Kapitel 6.2 bestimmten Parameter

In Tabelle B.1 sind die aus den Anpassungen mit Hilfe der Landau-Theorie erhaltenen sieben Parameter für acht verschiedene Zusammensetzungen x_{C4^*} aufgeführt: Suszeptibilität χ_0 , bilinearer Kopplungskoeffizient C , biquadratischer Kopplungskoeffizient Ω , die drei Landau-Parameter α , b und c und die Umwandlungstemperatur T_{AC}^* .

Tabelle B.1: Übersicht über die in Kapitel 6.2 aus den Anpassungen erhaltenen Parameter für acht verschiedene Zusammensetzungen x_{C4^*} .

x_{C4^*}	χ_0	$C /$ 10^6 V m^{-1}	$\Omega /$ 10^9 V m C^{-1}	$\alpha /$ $10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$b /$ 10^3 J m^{-3}	$c /$ 10^6 J m^{-3}	$T_{AC}^* /$ K
0.00	4.6	2.5	10	24	-292	1.4	345.6
0.20	4.9	1.5	13	9.5	-61	0.49	343.4
0.30	4.6	2.6	14	14	-66	0.78	342.2
0.40	4.9	1.3	16	6.6	7	0.34	341.5
0.50	4.9	2.6	14	12	-7	0.78	340.7
0.62	4.9	1.8	15	9.7	57	0.52	339.9
0.80	4.5	2.0	19	6.1	32	0.76	334.6
1.00	4.6	2.8	23	7.9	49	1.8	334.0

„Gegen Zielsetzungen ist nichts einzuwenden, sofern man sich dadurch nicht von interessanten Umwegen abhalten lässt.“

Mark Twain, US-amerikanischer Schriftsteller (1835 - 1910)

