

**Untersuchungen zum Mechanismus und zur
Modellierung elektrooptischer Schaltvorgänge
in ferroelektrischen Flüssigkristallphasen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Frank Giebelmann
aus Minden/Westf.

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

30. Oktober 1992

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. P. Zugenmaier

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. W. Oppermann

Meinen Eltern gewidmet

Herrn Prof. Dr. P. Zugenmaier verdanke ich die Möglichkeit, mich mit dem jungen und rasch fortschreitenden Gebiet der ferroelektrischen Flüssigkristalle zu beschäftigen. Er ermöglichte die apparativen Voraussetzungen und förderte diese Arbeit durch Ratschläge, Anregungen und Diskussionen. Für seinen Einsatz und seine großzügige Unterstützung möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für sein entgegenkommendes Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Herr Prof. Dr. G. Scherowsky, Herr Prof. Dr. J. Springer und Herr Dipl.-Chem. K. Kühnpast (TU Berlin) regten mich zur Untersuchung der ferroelektrischen Seitengruppenpolymere an und stellten Proben ihrer Systeme zur Verfügung. Für die freundliche Unterstützung und die interessante Zusammenarbeit auf diesem Gebiet darf ich mich recht herzlich bedanken. Herr Dr. J. E. MacLennan (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) begleitete diese Arbeit mit zahlreichen Anregungen und kritischen Diskussionen. Seine Erfahrung auf dem Gebiet der ferroelektrischen Flüssigkristalle, die er als Mitarbeiter von Prof. Dr. N. A. Clark in Boulder/Colorado sammelte, waren mir stets eine große Hilfe. Ebenso unterstützten Prof. Dr. G. Pelzl und Dr. habil. P. Schiller (Martin-Luther-Universität Halle) meine Arbeit durch einen regen Gedankenaustausch zu experimentellen und theoretischen Fragestellungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie danke ich für eine äußerst kooperative und angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Heinz Sturm und Herrn Dipl.-Phys. Ingo Dierking erwähnen, die diese Arbeit hilfreich begleiteten und sich zur Durchsicht des Manuskripts bereit fanden.

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

"Director movement and potential function of surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells by electrooptical investigations", F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Liq. Cryst.* **8**(3), 361-373 (1990)

"Strong electroacoustic effect in ferroelectric liquid crystal cells", F. GIEBELMANN, I. DIERKING, P. ZUGENMAIER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters* **8**(5), 105-110 (1992)

"Electrooptical investigation on the three switching states of a chiral side group polymer" F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, G. SCHEROWSKY, K. KUHNAST, J. SPRINGER, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **13**, 489-497 (1992)

"Coupled director and layer reorientation in layer tilted ferroelectric smectic liquid crystal cells", F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *im Druck*

"Computer Simulation of the Electrooptical Switching Process in Ferroelectric Liquid Crystal Cells with Bookshelf Geometry", F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Liq. Cryst.*, *im Druck*

Weitere Untersuchungen im Zusammenhang mit der Thematik dieser Arbeit sind in folgenden Artikeln veröffentlicht:

"Determination of the rotational viscosity and the elastic constant from measurement of switching times and threshold voltage on planar oriented S_C phases", I. DIERKING, F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, G. PELZL, P. SCHILLER, *Cryst. Res. Technol.* **27**(5), 727-739 (1992)

"Investigations on the structure of a cholesteric phase with temperature induced helix inversion and of the succeeding S_C^* phase in thin liquid crystal cells", I. DIERKING, F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, W. KUSCZYNSKI, S. T. LAGERWALL, B. STEBLER, *Liq. Cryst.* **13**(1), 45-55 (1993)

"Ferroelectric liquid crystalline side group polymers: spacerlength variation and comparison to the monomers", K. KUHNAST, J. SPRINGER, G. SCHEROWSKY, F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Liq. Cryst.*, *im Druck*

Inhaltsverzeichnis:

1	Einführung	1
1.1	Grundlagen	1
1.1.1	Flüssigkristalle	1
1.1.2	Ferro-, Piezo- und Pyroelektrizität	6
1.1.3	Ferroelektrizität in Flüssigkristallen	12
1.1.4	Piezoelektrizität in Flüssigkristallen	16
1.2	Die chirale smektische-C Phase (S_C^* Phase)	18
1.2.1	S_C Koordinatensystem	18
1.2.2	LANDAU Theorie des S_C - S_A -und des S_C^* - S_A^* Phasenübergangs	20
1.2.3	Ferroelektrische Eigenschaften	25
1.2.4	Helicale Überstruktur	27
1.2.5	Dielektrische Eigenschaften	30
1.2.6	Elastische Eigenschaften	34
1.2.7	Flexoelektrische Eigenschaften	37
1.3	Ferroelektrische Flüssigkristallzellen (FLC-Zellen)	39
1.3.1	Oberflächenstabilisierte Zellen (SSFLC-Zellen)	39
1.3.2	Realstruktur von SSFLC-Zellen	45
2	Zielvorstellungen und Aufbau der vorliegenden Arbeit	52
3	Experimentelle Verfahren	54
3.1	Optisches Verfahren zur Bestimmung von Direktortrajektorien	54
3.1.1	Optische Grundlagen	54
3.1.2	Bestimmung von Direktortrajektorien	61
3.1.3	Experimentelle Durchführung	69
3.2	Weitere Meßverfahren	78
3.2.1	Messung des Polarisationsumkehrstromes	78
3.2.2	Röntgenographische Messung des Direktorneigungswinkels in S_C^* Phasen	85

4	Modellierung und Simulationsverfahren des elektrooptischen Schaltvorgangs in ferroelektrischen Flüssigkristallzellen	86
4.1	Koordinatensysteme	86
4.2	Modellierung der Direktorkonfiguration von SSFLC-Zellen	92
4.3	Ansatz für die Potentialdichte einer SSFLC-Zelle	97
4.4	Bewegungsgleichungen und Simulationsverfahren	111
5	Untersuchungen zum Schaltvorgang in der S_C^* Phase eines niedermolekularen Systems: MCBDBPE	115
5.1	Untersuchtes System	115
5.2	Uniformität des Schaltvorgangs	117
5.3	Schaltvorgang bei senkrechter Schichtorientierung	120
5.3.1	Abhängigkeit von der Temperatur	120
5.3.2	Abhängigkeit von der Anregungsamplitude	142
5.3.3	Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz	146
5.3.4	Abhängigkeit von der Anregungsfunktion	150
5.4	Reversible und irreversible Schichtumorientierungen	154
5.4.1	Gekoppelte Direktor- und Schichtumorientierungen	154
5.4.2	Beschreibung und Simulation gekoppelter Direktor- und Schichtumorientierungen	160
5.5	Diskussion	166
6	Untersuchungen zum Schaltvorgang in der S_C^* Phase eines polymeren Systems: PS-291	174
6.1	Untersuchtes System	175
6.2	Experimentelle Ergebnisse	176

6.3	Interpretation, Modellierung und Simulation	181
6.4	Diskussion	187
7	Elektroakustischer Effekt	190
7.1	Experimentelle Ergebnisse	190
7.2	Diskussion	194
8	Zusammenfassung	196
9	Literatur	199
10	Anhang	210
I	Interferometrische Zelldickenbestimmung	210
II	Näherungsformel für die effektive Doppelbrechung	216
III	Bewegungsgleichungen	218

1 Einführung

1.1 Grundlagen

1.1.1 Flüssigkristalle*

Flüssigkristalle bestehen aus chemischen Verbindungen, Mischungen chemischer Verbindungen oder Lösungen, die unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Druck, bei Mischungen: Konzentration) mesomorphe Zustände aufweisen. Die flüssigkristallinen Zustände sind *kondensierte Phasen* im thermodynamischen Sinne, welche zum einen fließfähig sind und zum anderen eine *Anisotropie* physikalischer Eigenschaften zeigen. Die Fluidität verbindet die flüssigkristallinen Phasen mit den eigentlichen Flüssigkeiten, während ihre Anisotropie ein gemeinsames Charakteristikum mit den kristallinen Festkörpern (mit Ausnahme der kubischen Kristalle) ist. Aufgrund dieser ambivalenten Eigenschaften werden die flüssigkristallinen Phasen auch als *anisotrope Fluide*** bezeichnet. Im Zustandsdiagramm treten die flüssigkristallinen Phasen zwischen dem Zustandsbereich des kristallinen Festkörpers und dem Zustandsbereich der isotropen Flüssigkeit auf (*mesomorphe Phasen, Mesophasen*). Da die Dichten von kristallinen, flüssigkristallinen und isotrop-flüssigen Phasen von vergleichbarer Größe sind, ist die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit klein.

Wird der flüssigkristalline Zustand bei konstantem Druck ausschließlich durch Änderung der Temperatur herbeigeführt, so spricht man von einer *thermotropen* Flüssigkristallphase. Wird er in einem bestimmten Temperaturbereich durch Mischung mit einem geeigneten, isotropen Lösungsmittel induziert, so bezeichnet man die Flüssigkristallphase als *lyotrop*. Gegenstand dieser Arbeit sind thermotrop flüssigkristalline Phasen einkomponentiger Systeme, die im folgenden ausschließlich betrachtet werden sollen.

Thermotrop flüssigkristalline Phasen sind aus stark *formanisotropen Molekülen* aufgebaut. Diese Formanisotropie wird im Hinblick auf die chemische Konstitution meistens durch eine starre, stäbchenförmige Molekülgestalt (*kalamitische Flüssigkristalle*) realisiert. Abb. 1.1 zeigt das stäbchenförmige Molekül des p-Azoxyanisols, das eine flüssigkristalline Phase bildet. Die ausgeprägte Formanisotropie der Moleküle und die damit verbundene starke

*Bzgl. einer ausführlichen Darstellung siehe Lit. [1 - 3].

**Bei dieser Einordnung ist jedoch zu beachten, daß auch bei gewöhnlichen, isotropen Fluiden anisotrope Eigenschaften durch äußere Kraftfelder induziert werden können (KERR Effekt, Strömungsdoppelbrechung etc.).

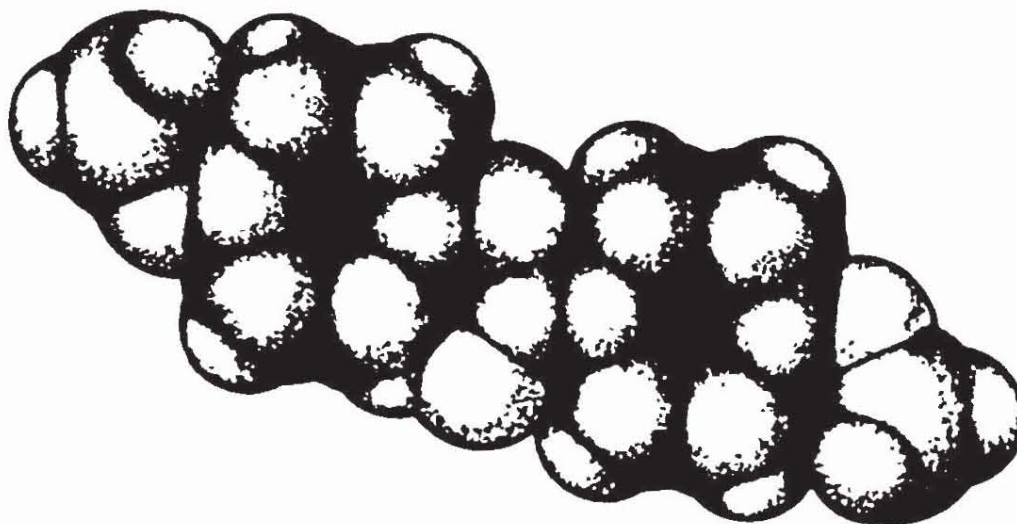
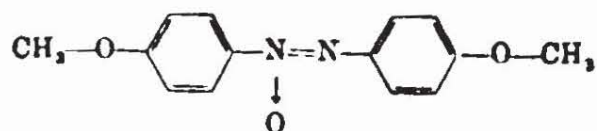


Abb. 1.1: Konstitution und Kalottenmodell⁴⁾ des *para*-Azoxyanisols (PAA). Das Molekül zeigt eine starke Formanisotropie und bildet eine flüssigkristalline (nematische) Phase.

Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit führt ihrerseits zu stark anisotropen intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere der *Dispersionswechselwirkungen*.

Im kristallinen Festkörper liegt eine dreidimensionale *Fernordnung* der Molekülschwerpunkte und Molekülorientierungen in Form eines dreidimensionalen Translationsgitters vor. Der Begriff *Fernordnung* bedeutet eine, gemessen an molekularen Dimensionen, langreichweitige Korrelation der Schwerpunktlagen und Orientierungen, die zu einer makroskopischen Anisotropie physikalischer Eigenschaften führt. Erhöht man ausgehend vom kristallinen Festkörper die Temperatur, so kommt es letztendlich zu einem vollständigen Zusammenbruch der kristallinen *Fernordnung*, und man erhält eine isotrope Flüssigkeit, in der lediglich lokale *Nahordnungsstrukturen* auftreten. Mit dem Begriff *Nahordnung* ist eine kurzreichweitige Korrelation, die sich lediglich über wenige Moleküllängen erstreckt und die zu makroskopischer Isotropie führt, gemeint.

Bei einer starken Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkungen ist es jedoch möglich, daß der Abbau der kristallinen *Fernordnung* stufenweise erfolgt, d. h. in Raumrichtungen mit starken intermolekularen Wechselwirkungen bleibt eine langreichweitige Korrelation erhalten, während in Raumrichtungen mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen die langreichweitige zugunsten einer kurzreichweitigen Korrelation abgebaut wird.

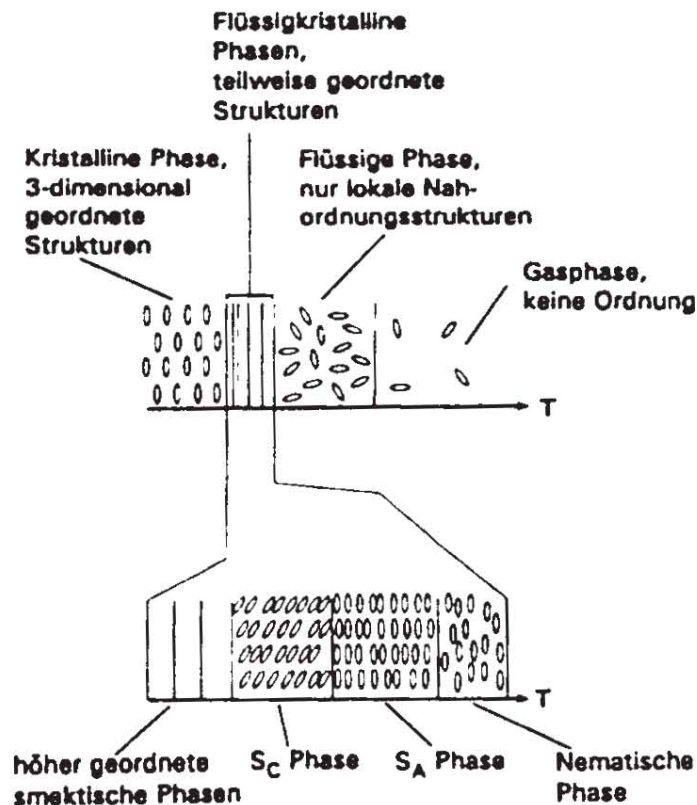


Abb. 1.2: Einordnung der flüssigkristallinen Phasen in ein Gesamtbild der verschiedenen Stoffzustände in Anlehnung an die Darstellung von DAHL^[5].

Diese teilweise geordneten Zustände sind in der Natur in Form der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen realisiert. Diese Einordnung der flüssigkristallinen Phasen in das Gesamtbild der verschiedenen Stoffzustände ist in Abb. 1.2 in Anlehnung an die Darstellung von DAHL schematisch wiedergegeben^[5].

Ebenso wie die kristallinen Phasen, zeigen auch die flüssigkristallinen Phasen eine ausgeprägte *Polymorphie*. Die (verbindliche) Klassifikation und Nomenklatur der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen erfolgt bis heute nach historischen und heuristischen Gesichtspunkten. Mit der Anwendung von Röntgendiffraktionsmethoden auf flüssigkristalline Systeme erschließt sich die Möglichkeit einer strukturellen Klassifikation. Eine systematische Einordnung der Flüssigkristallphasen analog zur Klassifikation der Kristallstrukturen nach Punkt- und Raumgruppen ist jedoch schwierig und bislang nicht abgeschlossen. Eine grobe Einordnung einiger flüssigkristalliner Phasen, die in Bezug auf die vorliegende Arbeit relevant sind, ist in Tab. 1.1 wiedergegeben und wird im folgenden anhand der entsprechenden Strukturen (Abb. 1.3 - 1.5) diskutiert.

Die *nematische Phase* (von griech. νημα - Faden; Symbol: N) weist lediglich eine Orientierungsfernordnung auf, bei der sich die Moleküllängsachsen im zeitlichen Mittel parallel zu einer gemeinsamen Vorzugsrichtung orientieren (Abb. 1.3). Die gemeinsame Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen wird als *Direktor* \hat{n} bezeichnet*. Die Molekülschwerpunkte sind in der nematischen Phase in allen drei Dimensionen isotrop verteilt.

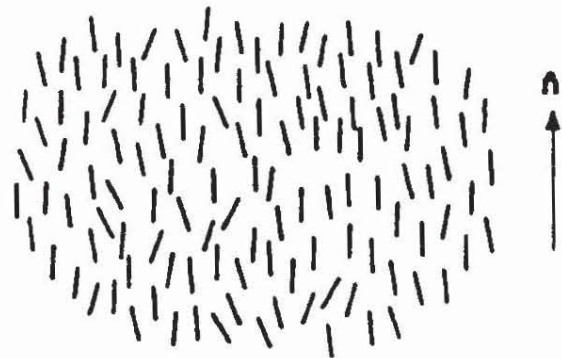


Abb. 1.3: Strukturmodell der nematischen Phase.¹¹⁾ \hat{n} : Direktor

Die *smektischen Phasen* (von griech. σμηγμα - Seife) hingegen weisen zusätzlich zur Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen eine translatorische Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte in (mindestens) einer Dimension auf. Dementsprechend sind die Moleküle in der smektischen-A Phase (Symbol: S_A , Abb. 1.4) und in der smektischen-C Phase (Symbol: S_C , Abb. 1.5) in Schichten angeordnet. Innerhalb der Schichten findet man

Tab. 1.1: Schematische Einordnung einiger flüssigkristalliner Phasen nach strukturellen Gesichtspunkten.

Fernordnungstyp	Flüssigkristallphasen			
Orientierungsfernordnung	<i>achiral:</i> N		<i>chiral:</i> N^* , Ch	
Orientierungs- und Positionsfernordnung	orthogonal $\hat{n} \parallel \hat{z}$		gekippt $\hat{n} \perp \hat{z}$	
	<i>achiral:</i> S_A	<i>chiral:</i> S_A^*	<i>achiral:</i> S_C	<i>chiral:</i> S_C^*
	höher geordnete Phasen			

* Auch wenn der Direktor \hat{n} üblicherweise als vektorielle Größe (polarer Tensor 1. Stufe) bezeichnet wird, handelt es sich im eigentlichen Sinne um eine axiale Größe (Pseudotensor 1. Stufe), da \hat{n} und $-\hat{n}$ Richtung physikalisch äquivalent sind. Mit Einführung einer Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) erhält man den Direktor als Hauptachse der ODF. Analoges gilt für die später einzuführende Schichtnormale \hat{z} .

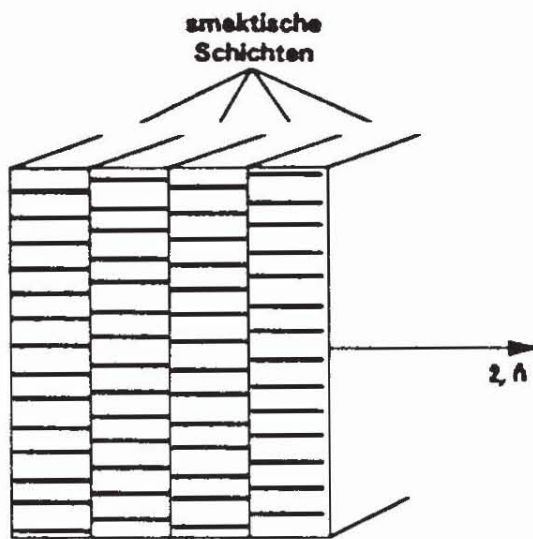


Abb. 1.4: Strukturmodell der S_A Phase. \hat{n} : Direktor, \hat{z} : Schichtnormale

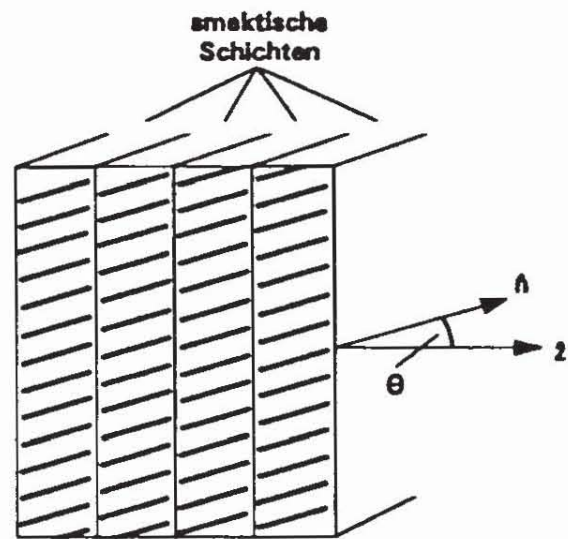


Abb. 1.5: Strukturmodell der S_C Phase. \hat{n} : Direktor, \hat{z} : Schichtnormale, Θ : Direktorneigungswinkel (Tiltwinkel)

eine flüssigkeitsähnliche, isotrope Anordnung der Schwerpunkte. Im Falle der S_A Phase ist der Direktor \hat{n} parallel zur Schichtnormalen \hat{z} angeordnet, während die Moleküllängsachsen in der S_C Phase gekippt zur Schichtnormalen liegen. In diesem Fall schließen \hat{n} und \hat{z} einen Winkel $\Theta \neq 0$ ein, der als *Direktorneigungswinkel* oder, anglisiert, als *Tiltwinkel* (engl.: *director tilt angle, tilt angle*) bezeichnet wird. Darüberhinaus existieren eine ganze Reihe von *höher geordneten smektischen Phasen*, deren Strukturen z. B. in Lit. [6] ausführlich beschrieben sind.

Eine Sonderstellung innerhalb der flüssigkristallinen Phasen nehmen die *chiralen Phasen*, d. h. Flüssigkristallphasen aus chiralen Molekülen, ein. Die Chiralität führt zu einer Reduktion von Symmetrieelementen (s. Kap. 1.1.3) und damit im allgemeinen zu abweichenden Strukturen und physikalischen Eigenschaften. Zum Beispiel weisen die chiral-nematische (*cholesterische*) Phase (Symbole: N^* , Ch) und die *chirale smektische-C Phase* (Symbol: S_C^*) zusätzlich zur Grundstruktur der N bzw. S_C Phase eine *helicale Überstruktur* auf. Die S_C^* Phase ist Hauptgegenstand dieser Arbeit. Ihre Struktur und ihre Eigenschaften werden in den Kapiteln 1.2 und 1.3 ausführlicher diskutiert. Die achirale S_A und die chirale S_A^* Phase werden bislang in der Literatur nicht eindeutig unterschieden, wengleich sich ihre Eigenschaften, z. B. im elektrischen Feld, unterscheiden (Kap. 1.1.4).

1.1.2 Pyro-, Ferro- und Piezoelektrizität*

Die Phänomene der Pyro-, Ferro- sowie der Piezoelektrizität wurden zunächst an (anorganischen) Kristallen entdeckt und untersucht. Sie sind eng mit der Symmetrie der entsprechenden kristallinen Phasen verknüpft. In neuerer Zeit fand man diese Phänomene auch in bestimmten flüssigkristallinen Phasen. Die Nomenklatur und Phänomenologie dieser Effekte soll zunächst anhand der klassischen festkörperphysikalischen Beispiele diskutiert und später in geeigneter Weise auf flüssigkristalline Systeme übertragen werden.

Bringt man einen dielektrischen Isolator in ein elektrisches Feld, so wird über verschiedene Mechanismen eine dielektrische Polarisation P_{ind} induziert, die in erster Näherung proportional zur elektrischen Feldstärke E ist. Im isotropen Fall gilt:

$$P_{ind} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E \quad (1.1)$$

Hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante (DK) des Vakuums und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des betreffenden Dielektrikums. Die Größe $\chi = \epsilon_r - 1$ wird als dielektrische Suszeptibilität bezeichnet.

Im allgemeinen, anisotropen Fall sind der Vektor der induzierten Polarisation $\vec{P}_{ind} = P_{ind, i}$ ($i = 1 \dots 3$) und der elektrische Feldvektor $\vec{E} = E_j$ ($j = 1 \dots 3$) nicht parallel zueinander und die DK muß als symmetrischer Tensor 2. Stufe betrachtet werden. Mit der EINSTEIN'schen Notation und dem KRONECKER Symbol $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ erhält man:

$$P_{ind, i} = \epsilon_0 (\epsilon_{r, ij} - \delta_{ij}) E_j \quad (1.2)$$

Analog ist $\chi_{ij} = \epsilon_{r, ij} - \delta_{ij}$ der dielektrische Suszeptibilitätstensor.

Aus der Proportionalität von P_{ind} und E folgt, daß die induzierte Polarisation mit dem elektrischen Feld verschwindet. Es gibt aber bestimmte Kristalle, die auch ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine elektrische Polarisation aufweisen. Diese wird im Unterschied zur induzierten Polarisation als *spontane Polarisation* \vec{P}_s bezeichnet. Die spontane Polarisation kann auf *permanente Dipolmomente* zurückgeführt werden, die durch die Symmetrieelemente der zugrundeliegenden Struktur nicht vollständig kompensiert werden. Damit ist evident, daß eine spontane Polarisation nur in bestimmten Kristallklassen

*Bzgl. einer ausführlichen Darstellung siehe Lit. [4, 7-9]

(Punktgruppen) auftreten kann.

Von den 32 Kristallklassen entfallen alle zentrischen Gruppen (ein Symmetriezentrum überführt ein permanentes Dipolmoment $\bar{\mu}_{\text{perm}}$ in $-\bar{\mu}_{\text{perm}}$, so daß $\bar{\mu}_{\text{perm, res}} = 0$), alle kubischen Gruppen und einige spezielle Raumgruppen wie 222 und $\bar{4}$. Die verbleibenden 10 Raumgruppen, geordnet nach den verschiedenen Kristallsystemen, sind (in Klammern ist die internationale Nomenklatur nach HERRMANN und MAUGUIN angegeben):

<i>triklin:</i>	C_1 (1)	
<i>monoklin:</i>	C_S (m)	C_2 (2)
<i>orthorhombisch:</i>	C_{2v} (m m 2)	
<i>trigonal:</i>	C_3 (3)	C_{3v} (3 m)
<i>tetragonal:</i>	C_4 (4)	C_{4v} (4 m m)
<i>hexagonal:</i>	C_6 (6)	C_{6v} (6 m m)

Diese 10 Kristallklassen werden als *polare Kristallklassen* oder *polare Punktgruppen* bezeichnet. In ihnen kann eine spontane Polarisierung, die im allgemeinen temperaturabhängig ist, entlang singulärer Richtungen, den sogenannten *polaren Achsen*, auftreten. Die entsprechenden Kristalle nennt man pyroelektrisch. *Pyroelektrizität* bezeichnet die Änderung der spontanen Polarisierung mit der Temperatur. Diese Änderungen sind experimentell leichter nachzuweisen als die spontane Polarisierung selbst, da diese in kristallinen Systemen häufig durch Adsorption geladener Partikel an den Oberflächen überdeckt wird oder durch geringe Konzentrationen beweglicher Ladungsträger im Inneren des Kristalls kompensiert wird.

Bei einigen pyroelektrischen Kristallen läßt sich die Richtung der spontanen Polarisierung durch äußere elektrische Felder *sprunghaft* ändern. In diesem Fall verhält sich die spontane Polarisierung analog zur spontanen Magnetisierung in Ferromagnetika. Pyroelektrische Kristalle, die eine in ihrer Richtung schaltbare spontane Polarisierung aufweisen, werden daher seit 1920 nach VALASEK^[10, 11] als *ferroelektrisch* bezeichnet.

Ebenso wie die Ferromagnetika wandeln sich die Ferroelektrika bei Temperaturerhöhung in eine höhersymmetrische Phase ohne Spontanpolarisierung um, die als *paraelektrische Phase* bezeichnet wird. Die Umwandlungstemperatur zwischen beiden Phasen heißt, wie bei den Ferromagnetika, *CURIE Temperatur* (T_C).^[12]

Abb. 1.6 zeigt den Temperaturverlauf der spontanen Polarisierung des Triglycinsulfats

$(\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, (abgekürzt: TGS). Oberhalb seiner CURIE Temperatur von 47°C liegt TGS in der paraelektrischen Phase mit der Raumgruppe C_{2h}^2 ($P 2_1/m$) der zentrosymmetrischen, monoklinen Kristallklasse C_{2h} ($2/m$) vor. Unterhalb von 47°C wandelt es sich in einem Ordnungs-Unordnungs Übergang 2. Ordnung in die ferroelektrische Phase mit der Raumgruppe C_2^2 ($P 2_1$) der azentrischen, polaren Kristallklasse C_2 (2) um^[4]. Dieser Übergang ist mit einem kontinuierlichen Anwachsen der spontanen Polarisation entlang der kristallographischen b-Achse verbunden.

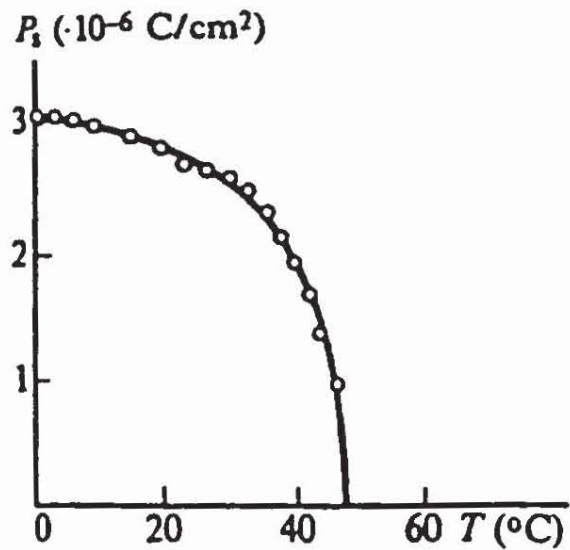


Abb. 1.6: Temperaturverlauf der spontanen Polarisation von Triglycinsulfat (TGS)^[4].

Mißt man die einzelnen Komponenten des ϵ -Tensors entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen, so stellt man fest, daß die (statische) DK entlang der polaren Achse

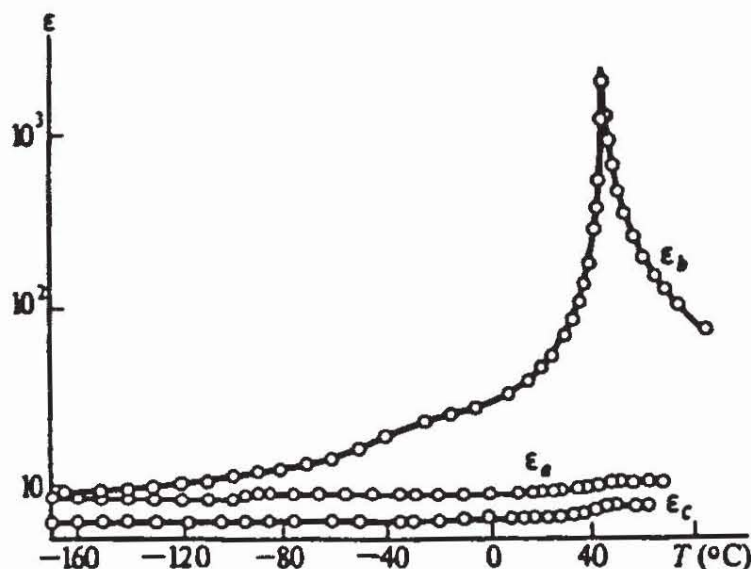


Abb. 1.7: Temperaturverlauf der entlang der Kristallachsen a, b und c gemessenen Dielektrizitätskonstanten von TGS (b ist die polare Achse)^[4,13].

(bei TGS: b-Achse, entsprechend ϵ_b) in Form einer Polstelle bei $T_C = 47^\circ\text{C}$ ungewöhnlich hohe Werte annimmt (Abb. 1.7). Diese sogenannte ϵ -Anomalie tritt bei allen Ferroelektrika am Übergang in die ferroelektrische Phase auf und war lange Zeit unverstanden. Eine befriedigende Erklärung gelang COCHRAN^[14] 1961 in einer *gitterdynamischen Theorie der Ferroelektrizität*.

Einkristallstrukturanalysen an kristallinen Ferroelektrika^[15] zeigen, daß die Entstehung und das Umpolen der spontanen Polarisation durch relative Verschiebungen von Untergittern einzelner Ionensorten erklärt werden kann. Abb. 1.8a zeigt schematisch die Struktur von LiNbO_3 ^[15] in der ferroelektrischen Phase. Die durchgezogenen Linien in Abb. 1.8 deuten

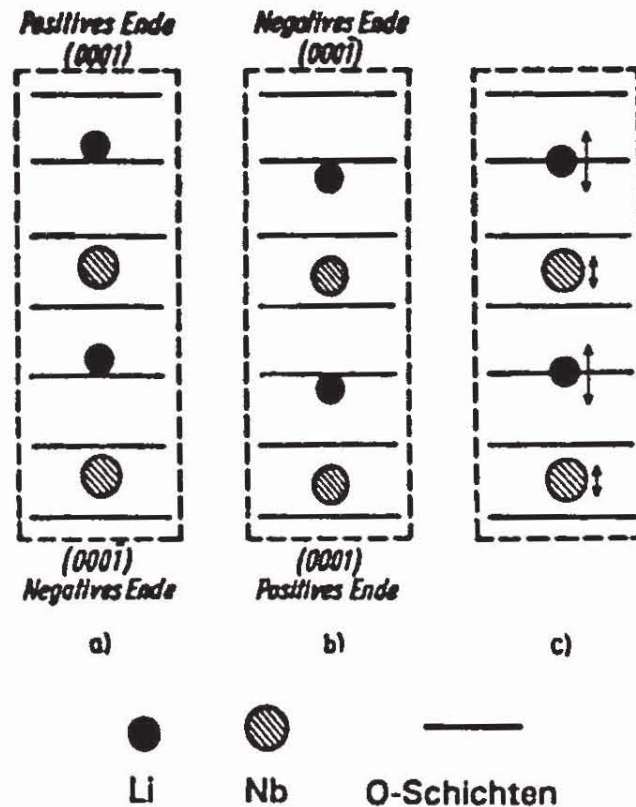


Abb. 1.8: Schematische Darstellung der Strukturen von LiNbO_3 in der ferroelektrischen (a, b) und der paraelektrischen (c) Phase nach ABRAHAMS et al.^[14, 15]. Durch die Pfeile in (c) werden Gitterschwingungen (Phononen) in der paraelektrischen Phase angedeutet.

Ebenen an, in denen die O-Atome angeordnet sind. In der ferroelektrischen Phase (Abb. 1.8a) liegen die Li^+ Ionen azentrisch oberhalb der O-Ebenen, was zu einer spontanen Polarisation des Kristalls führt. Durch ein kleines elektrisches Feld kann das Li^+ Gitter so

verschoben werden, daß die Li^+ Ionen unterhalb der O-Ebenen liegen (Abb. 1.8b). Gleichzeitig findet eine leichte Verschiebung des Nb Gitters statt. Die Überführung der Anordnungen in Abb. 1.8a und b erfordert nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie, was auf eine *strukturelle Labilität* bezüglich der Gitterverschiebung zurückzuführen ist.

Bei höheren Temperaturen in der paraelektrischen Phase (Abb. 1.8c) manifestiert sich diese Instabilität in Form einer *transversalen Gitterschwingung* zwischen den beiden in Abb. 1.8a und 1.8b gezeigten Positionen. Im zeitlichen Mittel befinden sich die Li^+ Ionen innerhalb der O-Schichten (Abb. 1.8c), wodurch die spontane Polarisation verschwindet. Die Gitterschwingungen liefern aber bei tieferen Frequenzen einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstanten in Form einer ionischen Verschiebungspolarisation.

Analog zum LORENTZ'schen Oszillatormodell für die Elektronenpolarisation läßt sich der Beitrag der Gitterschwingungen anhand eines einfachen Modells, z. B. der eindimensionalen zweiatomigen Ionenkette, abschätzen. Die Rechnung liefert bei k Gitterschwingungen (Moden) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω des anregenden elektrischen Feldes für die Dielektrizitätskonstante in komplexer Darstellung:^[4]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^\infty + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma_k} \quad (1.3)$$

mit

- $\epsilon^\infty = \epsilon(\omega \rightarrow \infty)$: Hochfrequenz DK (Anteil aus reiner Elektronenpolarisation)
- f_k : Oszillatorstärke der k -ten Gitterschwingung
- ω_k : Eigenfrequenz der k -ten Gitterschwingung
- γ_k : Dämpfungskonstante der k -ten Gitterschwingung.

Insbesondere gilt für die *statische* Dielektrizitätskonstante ($\omega = 0$):

$$\epsilon(\omega=0) = \epsilon^\infty + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2} \quad (1.4)$$

Gleichung 1.4 zeigt, daß die ϵ -Anomalie im Bereich der CURIE Temperatur durch das Einfrieren einer (einzelnen) Gitterschwingung "sm" mit $\omega_{sm} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_C$ beschrieben wird, was qualitativ anhand von Abb. 1.8 erläutert wird. Die einfrierende Gitterschwingung heißt ferroelektrische Gitterschwingung, *Soft Mode* oder *COCHRAN Mode*. Gitterschwingungen werden in der Festkörperphysik allgemein als *Phononen* bezeichnet. Die Soft Mode ist

optisch aktiv, da sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert (*optisches Phonon*) und kann daher optisch, z. B. durch Messung des Reflektionskoeffizienten^[6] im infraroten Spektralbereich, nachgewiesen werden.

Insgesamt hat sich die gitterdynamische Theorie der Ferroelektrizität als äußerst leistungsfähig erwiesen. Das Einfrieren des Soft Modes, häufig als *Soft Mode Kondensation* bezeichnet, erklärt den Phasenübergang in eine niedersymmetrischere Phase, das Auftreten einer spontanen Polarisation und die ϵ -Anomalie.

Abschließend sei auf zwei weitere Effekte hingewiesen, die für die weiteren Betrachtungen an flüssigkristallinen Phasen von Bedeutung sind: Der direkte und der reziproke piezoelektrische Effekt sind elektromechanische Effekte, die 1880 von PIERRE und JACQUES CURIE an SEIGNETTSALZKRISTALLEN (Kaliumnatriumtartrat) entdeckt wurde.^[17] Beim *direkten piezoelektrischen Effekt* wird ein Kristall infolge einer mechanischen Spannung elektrisch polarisiert, beim *reziproken piezoelektrischen Effekt* wird der Kristall in einem elektrischen Feld mechanisch deformiert. Bei beiden Effekten bleibt sein Volumen konstant (Volumenänderung im elektrischen Feld wird als *Elektrostriktion* bezeichnet). Die Richtungsabhängigkeiten sind, je nach Symmetrie des Kristalls, sehr kompliziert und werden mit der EINSTEIN'schen Notation durch folgende Tensorgleichungen beschrieben:^[4]

Direkter piezoelektrischer Effekt:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (1.5)$$

Reziproker piezoelektrischer Effekt:

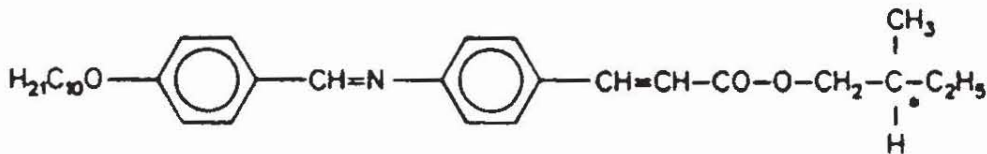
$$t_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (1.6)$$

In Gln. 1.5 und 1.6 ist P_i der Vektor der mechanisch induzierten Polarisation, E_i der elektrische Feldvektor, σ_{jk} der mechanische Spannungstensor, t_{jk} der Dehnungstensor und d_{ijk} der Tensor der piezoelektrischen Koeffizienten. σ_{jk} und t_{jk} sind symmetrische Tensoren 2. Stufe, d_{ijk} ist ein Tensor 3. Stufe, der aus Symmetriegründen maximal 18 Komponenten aufweist.^[4]

Die piezoelektrischen Effekte treten in allen azentrischen Kristallklassen, außer O (4 3 2), auf. Dies führt zu der wichtigen Konsequenz, daß alle ferroelektrischen Systeme zugleich piezoelektrisch sind.

1.1.3 Ferroelektrizität in Flüssigkristallen*

Im Frühjahr 1974 fand der amerikanische Physiker ROBERT B. MEYER (Harvard University) bei Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dipolarer Ordnung und spontanen Deformationen in Flüssigkristallen (vgl. Kap. 1.2.7) anhand von Symmetriebetrachtungen, daß gekippte smektische Phasen, die aus chiralen Molekülen mit permanenten Dipolmomenten aufgebaut sind, ferroelektrische Eigenschaften aufweisen sollten. Dieser Gedanke wurde in Diskussionen mit LIONEL LIEBERT, L. STRZELECKI und PATRICK KELLER aus der Flüssigkristallgruppe in Orsay vertieft und führte schließlich, um eine experimentelle Überprüfung zu ermöglichen, zur Synthese^[23] des (S)-(+)-4-(4-Decyloxybenzylidenamino)-zimtsäure-(2-methylbutyl)-esters (DOBAMBC), einer chiralen Verbindung, die beim Abkühlen zwischen 95 und 63 °C eine S_C^* Phase aufweist:



DOBAMBC

An dieser Verbindung konnte erstmals im flüssigkristallinen Zustand eine spontane Polarisation und die Möglichkeit ihrer Umomentierung mittels elektrooptischer Experimente nachgewiesen werden.^[24] Die eingereichte Veröffentlichung, die über die Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle berichtet, wurde zunächst von der "Physical Review Letters" abgelehnt und erschien dann im März 1975 im "Journal de Physique Lettres".^[20]

Die grundlegenden Symmetriebedingungen, die zur Ferroelektrizität in Flüssigkristallen führen, lassen sich exemplarisch anhand eines Vergleichs der Symmetrieelemente der achiralen S_C und der chiralen S_C^* Phase demonstrieren (Abb. 1.9).^[24] In einer smektischen Schicht der S_C Phase ist der Direktor \hat{n} um den Tiltwinkel Θ gegenüber der Schichtnormalen \hat{z} geneigt (vgl. Abb. 1.5 und 1.9). Aufgrund der Äquivalenz von \hat{n} und $-\hat{n}$ Richtung (Kap. 1.1.1) liegt senkrecht zur \hat{z}, \hat{n} -Ebene eine zweizählige Drehachse (C_{2y} in Abb. 1.9). Handelt es sich um eine achirale S_C Phase, so ist ferner, aufgrund der Identität von Bild und Spiegel-

*Die Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle wird von R. B. MEYER in einer zusammenfassenden Darstellung beschrieben.^[18] Ausführliche Übersichtsartikel wurden 1980 von DURAND und MARTINOT-LAGARDE^[19], 1984 von LAGERWALL und DAHL^[20], 1988 von SKARP und HANDSCHY^[21] sowie, ebenfalls 1988, von BERESNEV, BLINOV, OSIPOV und PIKIN^[22] publiziert.

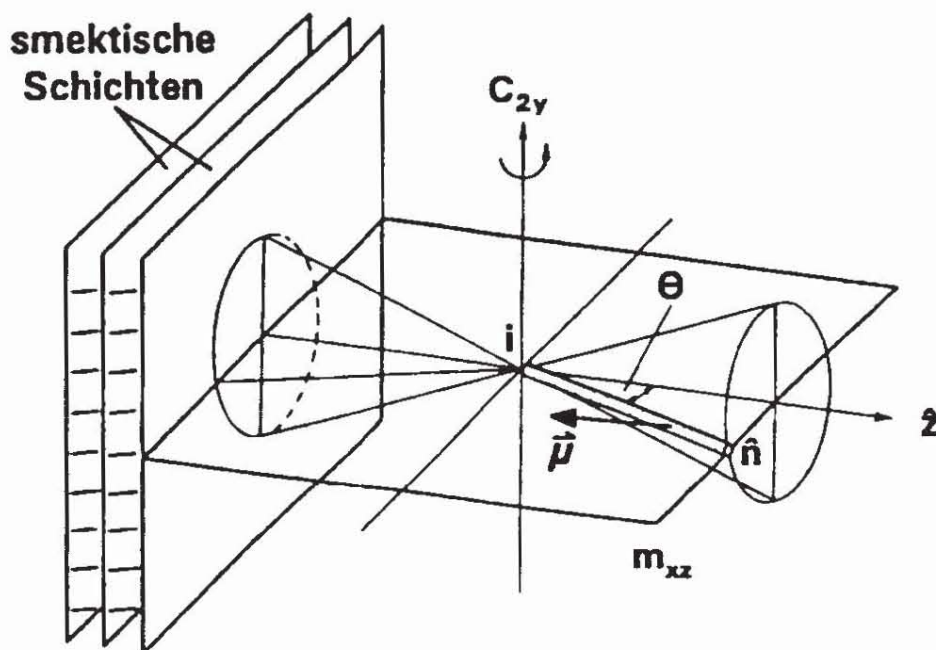


Abb. 1.9: Symmetrieelemente der S_C Phase in Anlehnung an eine Darstellung von HARTMANN [25]. In der S_C^* Phase entfallen aufgrund der Chiralität die Spiegelebene m_{xz} und das Inversionszentrum i . \hat{n} : Direktor; \hat{z} : Schichtnormale; C_{2y} : zweizählige Drehachse, senkrecht zur \hat{z}, \hat{n} -Ebene; Θ : Direktorneigungswinkel; $\vec{\mu}$: permanentes Dipolmoment.

bild, die \hat{z}, \hat{n} -Ebene Spiegelebene (m_{xz} in Abb. 1.9). Aus der zweizähligen Drehachse und der dazu senkrechten Spiegelebene resultiert ein Inversionszentrum (i in Abb. 1.9). Die lokale Symmetrie einer achiralen S_C Phase wird somit durch die monoklin-zentrische Punktgruppe C_{2h} beschrieben. In einer *chiralen* S_C^* Phase entfällt die Identität von Bild und Spiegelbild aufgrund der Chiralität der Moleküle, während die Äquivalenz von \hat{n} und $-\hat{n}$ Richtung erhalten bleibt. Damit verschwinden die Spiegelebene m_{xz} sowie das Inversionszentrum i , und die zweizählige Drehachse verbleibt als einziges Symmetrieelement. Die lokale Symmetrie der S_C^* Phase wird somit durch die monoklin azentrische Punktgruppe C_2 beschrieben.

Dieser Wechsel der Punktgruppensymmetrie beim Übergang zum chiralen System hat weitreichende Konsequenzen im Hinblick auf die Kompensation permanenter molekularer Dipolmomente innerhalb der Struktur: Weist das Molekül ein permanentes Dipolmoment $\vec{\mu}$ (vgl. Abb. 1.9) mit

$$\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z) \quad (1.7)$$

auf, dann liefert die Inversionssymmetrie in der achiralen S_C Phase:

$$\bar{\mu}(i) = (-\mu_x, -\mu_y, -\mu_z) \quad (1.8)$$

und damit für das resultierende Dipolmoment der Struktur:

$$\bar{\mu}_{res}(C_{2h}) = (0, 0, 0) \quad (1.9)$$

Somit wird ein permanentes Dipolmoment der Moleküle durch die Inversionssymmetrie der S_C Phase vollständig kompensiert. In der S_C^* Phase hingegen erhält man durch Drehung von $\bar{\mu}$ um die C_{2y} Achse:

$$\bar{\mu}(C_{2y}) = (-\mu_x, \mu_y, -\mu_z) \quad (1.10)$$

und somit:

$$\bar{\mu}_{res}(C_2) = (0, \mu_y, 0) \quad (1.11)$$

Hiermit wird deutlich, daß permanente Dipolmomentkomponenten parallel zur C_{2y} Achse (*laterales Dipolmoment*) innerhalb der lokalen Struktur der S_C^* Phase nicht vollständig kompensiert werden. Wenn in einer S_C^* Phase laterale Dipolmomente vorhanden sind, führen sie notwendig zu einer spontanen Polarisation \bar{P}_s parallel zur C_{2y} Achse, die ihrerseits senkrecht auf der \hat{z}, \hat{n} -Ebene steht und polare Achse des Systems ist. Damit liegt der Vektor der spontanen Polarisation stets parallel zu den smektischen Schichtebenen. Diese Zusammenhänge werden durch die Beziehung^[20]

$$\bar{P}_s = P_0 (\hat{z} \times \hat{n}) \quad (1.12)$$

beschrieben. Für den Betrag von \bar{P}_s folgt:

$$P_s = P_0 \sin\Theta \quad (1.13)$$

In Gln. 1.12 und 1.13 wird P_0 als *lineare Kopplungskonstante zwischen Tiltwinkel und*

spontaner Polarisation eingeführt. Durch Drehung von \hat{n} um \hat{z} läßt sich die Richtung von \bar{P}_s innerhalb der smektischen Schichtebene verändern.

Als Ansatzpunkt für molekularstatistische Theorien wird das Auftreten der Ferroelektrizität in S_C^* Phasen als eine Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Moleküllängsachse eingeführt. Bei Drehung um die Längsachse des Moleküls (Drehwinkel: Ψ) sind die Rotationspositionen Ψ und $\Psi + \pi$ in einer *achiralen* Umgebung energetisch äquivalent^[26], das heißt, das entsprechende Rotationspotential ist spiegelsymmetrisch. Gemäß dem VON NEUMANNschen Prinzip^[4] entfällt diese Spiegelsymmetrie in einer *chiralen* Umgebung, was im zeitlichen Mittel zu einer partiellen Orientierung des lateralen, permanenten Dipolmomentes führt^[26], d. h. für den zeitlichen Mittelwert von μ_y : $\langle \mu_y \rangle \neq 0$. Hieraus resultiert im Volumen V eine spontane Polarisation

$$P_s = \frac{\langle \mu_y \rangle}{V} \quad (1.14)$$

Die aus der asymmetrischen Verzerrung des Rotationspotentials resultierende partielle Orientierung des lateralen Dipolmoments ist sehr klein. Der laterale Dipol-Ordnungsparameter H mit

$$H = \frac{\langle \mu_y \rangle}{\mu_y} \quad (1.15)$$

wird in der molekularstatistischen Theorie der Ferroelektrizität in S_C^* Phasen von OSIPOV und PIKIN^[27] mit Hilfe chiraler Modellpotentiale nach GOOSENS^[28] berechnet. Experimente und Theorie liefern stets $H \ll 1$. Für DOBAMBC erhält man experimentell $\langle \mu_y \rangle \approx 10^{-2} \mu_y$ ^[26]. Diese schwache laterale Orientierung erklärt, warum die spontane Polarisation von S_C^* Ferroelektrika deutlich kleiner ist, als bei kristallinen Ferroelektrika, die eine starke Orientierungsordnung ($H \approx 1$) der entsprechenden Dipolmomente aufweisen.^[22]

1.1.4 Piezoelektrizität in Flüssigkristallen

In Kap. 1.1.2 wurde festgestellt, daß alle Ferroelektrika zugleich piezoelektrisch sind. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich auch auf ferroelektrische Flüssigkristalle übertragen. Der Nachweis eines zur Piezoelektrizität analogen Effektes in flüssigkristallinen Phasen wurde 1977 von STEPHEN GAROFF und ROBERT B. MEYER publiziert^[29, 30]. Der Effekt wird als *elektrokliner Effekt* bezeichnet.*

Der elektrokline Effekt kann in einer chiralen S_A^* Phase, die als paraelektrische Hochtemperaturphase auf eine ferroelektrische S_C^* Phase folgt, direkt beobachtet werden. Er bleibt in der S_C^* Phase erhalten und wird durch die Ferroelektrizität überlagert. Der elektrokline Effekt führt zu einer *Veränderung des Direktorneigungswinkels Θ durch ein elektrisches Feld \vec{E}* , das parallel zu den Schichten angelegt wird. Die Veränderungen sind für weite Feldstärkenbereiche linear $\Delta\Theta \propto E$, mit $\Delta\Theta = \Theta(E \neq 0) - \Theta_0$ und $\Theta_0 = \Theta(E = 0)$. In der S_A^* Phase ($\Theta_0 = 0$) wird somit ein Direktorneigungswinkel $\Theta = \Delta\Theta$ *induziert*, während der Direktorneigungswinkel in der S_C^* Phase ($\Theta_0 \neq 0$) um $\Delta\Theta$ *variiert* wird. Die *Richtung* der Direktorneigungswinkeländerung erfolgt stets senkrecht zum elektrischen Feld \vec{E} .

Der elektrokline Effekt wurde von GAROFF und MEYER wie folgt interpretiert^[29]: Wird ein elektrisches Feld \vec{E} parallel zu den Schichten einer chiralen S_A Phase angelegt, so wird das Rotationspotential der Drehung um die Moleküllängsachse asymmetrisch verzerrt, was zu einer partiellen Ausrichtung der lateralen Dipolmomente und damit zu einer Polarisation \vec{P}_{ec} proportional zur angelegten Feldstärke \vec{E} führt:

$$\vec{P}_{ec} \propto \vec{E} \quad (1.16)$$

Die durch den elektroklinen Effekt hervorgerufene Polarisation \vec{P}_{ec} ist eine *induzierte Polarisation*, die durch die gleichen Wechselwirkungen und lateralen Dipolmomente hervorgerufen wird, die zur spontanen Polarisation in der S_C^* Phase führen. Die weitere Rechnung liefert bei Berücksichtigung einer LANDAU-Entwicklung (vgl. Kap. 1.2.2) aufgrund der Kopplung zwischen (Spontan)polarisation und Direktorneigungswinkel mit Gl. 1.12:

*GAROFF und MEYER führten eine separate Bezeichnung für die Piezoelektrizität in flüssigkristallinen Phasen ein, da die eigentliche Piezoelektrizität in kristallinen Phasen mit statischen Scherdeformationen verbunden ist, die in fluiden Systemen nicht auftreten können^[29].

$$\Theta_{ind} \approx \frac{P_0}{\alpha (T - T_C)} E, \quad (T > T_C) \quad (1.17)$$

(Θ_{ind} : induzierter Direktorneigungswinkel, α : Temperaturkoeffizient des LANDAU-Koeffizienten a , T_C : Phasenübergangstemperatur $S_C^* - S_A^*$).

Fluktuationen des Direktorneigungswinkels Θ um $\Theta_0 = 0$ können in der S_A^ Phase bereits mehrere Grad Celsius vor einem Phasenübergang in die S_C^* Phase beobachtet werden (vgl. Kap. 1.2.2, 1.2.3). Sie können als Soft Mode (vgl. Kap. 1.1.2) der paraelektrischen Phase betrachtet werden. Die Bildung der S_C^* Phase kann dann als Kondensation der Soft Mode bei $\Theta_0 \neq 0$ beschrieben werden, die mit dem Auftreten einer spontanen Polarisierung verbunden ist. Hiermit ist eine weitgehende Analogie zu den kristallinen Ferroelektrika hergestellt.*

1.2 Die chirale smektische-C Phase (S_C^* Phase)

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der S_C^* Phase und ihre quantitative Beschreibung in der Form dargestellt werden, wie sie für die spätere Untersuchung, Modellierung und Diskussion des elektrooptischen Schaltvorgangs in S_C^* Phasen erforderlich ist.

1.2.1 S_C -Koordinatensystem

Aufgrund ihrer Anisotropie hängt das Potential einer S_C oder S_C^* Phase in externen Kraftfeldern entscheidend von der Orientierung des Direktors bzw., bei Direktorverteilungen, vom Direktorfeld ab. Zur Beschreibung von Direktororientierungen in S_C oder S_C^* Phasen wird üblicherweise ein orthogonales Koordinatensystem eingeführt, das als S_C -Koordinatensystem (Abb. 1.10) bezeichnet wird.^[1] Der Basisvektor \hat{z} des S_C -Koordinatensystems ist die smektische Schichtnormale. Die \hat{x}, \hat{y} -Ebene ist somit die smektische Schichtebene. Ein weiterer Basisvektor, \hat{x} oder \hat{y} , wird innerhalb der smektischen Schichtebene in geeigneter

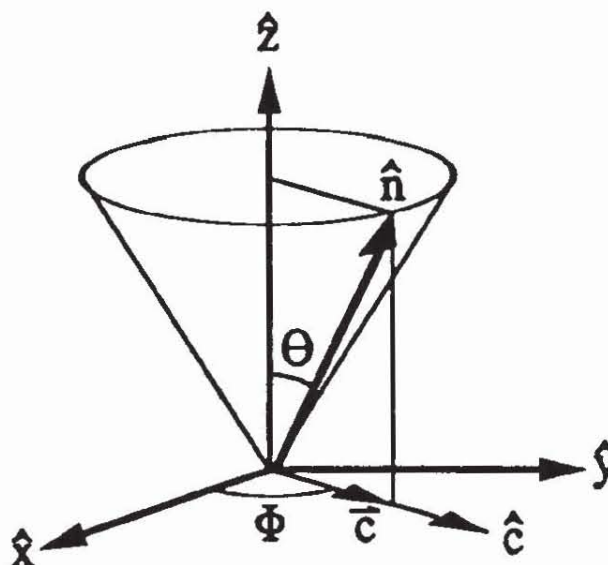


Abb. 1.10: S_C -Koordinatensystem. Die \hat{x}, \hat{y} -Ebene ist smektische Schichtebene und \hat{z} smektische Schichtnormale. \hat{n} : Direktor, Θ : Tiltwinkel, Φ : Azimutwinkel, \hat{c} : Projektion von \hat{n} auf die \hat{x}, \hat{y} -Ebene, \hat{c} : \hat{c} -Direktor.

Weise, z. B. durch Verknüpfung mit einem Laborkoordinatensystem (Grenzflächen etc., s. Kap. 4.1), fixiert. Der dritte Basisvektor resultiert aus der Orthogonalität.

Der Symmetrie der S_C und der S_C^* Phase entsprechend, wird die Orientierung des Direktors \hat{n} im S_C -Koordinatensystem üblicherweise in Polarkoordinaten angegeben: Schichtnormale \hat{z} und Direktor \hat{n} schließen den Tiltwinkel Θ ein, der gleichzeitig Polarwinkel des S_C -Systems ist. Alle möglichen Orientierungen, die der Direktor bei einem gegebenen Tiltwinkel Θ der S_C oder S_C^* Phase einnehmen kann, liegen auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel 2Θ , der als *Neigungskonus des Direktors* (engl.: *director tilt cone*) bezeichnet wird (vgl. Abb. 1.10). Die Lage des Direktors auf dem Tiltkonus wird durch den *Azimutwinkel* Φ des Polarkoordinatensystems, den die Projektion \bar{c} des Direktors auf die smektische Schichtebene mit der \hat{x} -Achse einschließt, beschrieben. Der Einheitsvektor \hat{c} in Richtung der Direktorprojektion \bar{c} wird als \hat{c} -Direktor bezeichnet. Somit erhält man für den Direktor \hat{n} und den \hat{c} -Direktor im S_C -Koordinatensystem:

$$\hat{n} = (\sin\Theta \cos\Phi, \sin\Theta \sin\Phi, \cos\Theta) \quad (1.19)$$

$$\hat{c} = (\cos\Phi, \sin\Phi, 0) \quad (1.20)$$

Der Tiltwinkel Θ der S_C oder S_C^* Phase ist eine thermodynamische Variable (vgl. Kap. 1.3.2), die im wesentlichen von der Temperatur abhängt. Wenn die Temperatur des Systems hinreichend weit von Phasenübergängen entfernt ist, erfordern signifikante Änderungen von Θ im allgemeinen sehr viel mehr Energie, als durch Wechselwirkungen mit äußeren Kraftfeldern aufgebracht werden kann. Die meisten isothermen Prozesse in S_C oder S_C^* Phasen, wie Deformationen oder Umorientierungen des Direktors, verlaufen daher bei $\Theta \approx \text{const.}$. Der große Vorteil der oben dargelegten Definition des S_C -Koordinatensystems liegt folglich darin, daß mit der Einführung der thermodynamischen Variable Θ als Koordinate die meisten isothermen Prozesse in erster Näherung durch Änderungen einer einzigen Koordinate, des Azimutwinkels Φ , beschrieben werden können.

1.2.2 LANDAU Theorie des $S_C - S_A$ und des $S_C^* - S_A^*$ Phasenübergangs

Die LANDAU Theorie ist eine phänomenologische, thermodynamische Theorie der Phasenübergänge, die ursprünglich von LANDAU 1937 zur Beschreibung von Phasenübergängen 2. Ordnung entwickelt wurde^[31-34]. Der Phasenübergang wird durch einen Ordnungsparameter q beschrieben. Der Ordnungsparameter muß so gewählt werden, daß er in der niedersymmetrischen Tieftemperaturphase einen endlichen, positiven oder negativen Wert $q \neq 0$ annimmt, während in der höhersymmetrischen Hochtemperaturphase $q=0$ ist. Bei Phasenübergängen 1. Ordnung zeigt der Ordnungsparameter q am Phasenübergang bei $T=T_0$ einen diskreten Sprung von $q=0$ nach $q=q_0$, verbunden mit einer Phasenumwandlungsenthalpie. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung hingegen findet in der niedersymmetrischen Tieftemperaturphase ab der Übergangstemperatur T_C eine kontinuierliche Veränderung des Ordnungsparameters statt.

Die freie Enthalpiedichte g_L wird als TAYLOR-Entwicklung des Ordnungsparameters q dargestellt. Den Ordnungszustand q_0 des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht erhält man als absolutes Minimum von $g_L(q)$. LANDAU zeigte anhand von Symmetriebetrachtungen, daß bei einem Phasenübergang 2. Ordnung g_L invariant bei einem Vorzeichenwechsel von q ist.^[32] Damit entfallen alle Entwicklungsterme mit ungeraden Potenzen von q . Bei Phasenübergängen 2. Ordnung wird die Entwicklung nach dem q^4 -Term abgebrochen und man erhält:^[32]

$$g_L = g_0 + \frac{1}{2} a q^2 + \frac{1}{4} b q^4 \quad (1.21)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a, b werden als LANDAU-Koeffizienten bezeichnet, g_0 ist eine additive Konstante. Der LANDAU-Koeffizient a wird als temperaturabhängig mit einem Temperaturkoeffizienten $\alpha > 0$ gemäß

$$a = \alpha (T - T_C) \quad (1.22)$$

angenommen und wechselt bei der Übergangstemperatur T_C einer Phasenumwandlung 2. Ordnung sein Vorzeichen.^[32] Mit dem Gleichgewichtskriterium $(\partial g/\partial q) = 0$ und dem Stabilitätskriterium $(\partial^2 g/\partial q^2) > 0$ erhält man aus Gln. 1.21 und 1.22 mit $b > 0$:

$$\begin{aligned}
 q_0 &= 0 && \text{für } T > T_C, \alpha > 0, b > 0 \\
 q_0 &= \pm \left(\frac{-\alpha (T - T_C)}{b} \right)^{\frac{1}{2}} && \text{für } T \leq T_C, \alpha > 0, b > 0
 \end{aligned}
 \tag{1.23}$$

Für Temperaturen $T > T_C$ ist $a > 0$ und somit liegt das Minimum von $g_L(q)$ bei $q_0 = 0$. Für $T < T_C$ nimmt q_0 endliche Werte an, die sich gemäß Gl. 1.23 kontinuierlich mit der Temperatur ändern. Damit erfüllt der Gleichgewichtswert q_0 die Eigenschaften des Ordnungsparameters eines Phasenübergangs 2. Ordnung. Die Abhängigkeit des LANDAU-Potentials g_L vom Ordnungsparameter q gemäß Gl. 1.21 sowie der resultierende Gleichgewichtswert q_0 von q ist in Abb. 1.10 für verschiedene Temperaturen schematisch dargestellt.

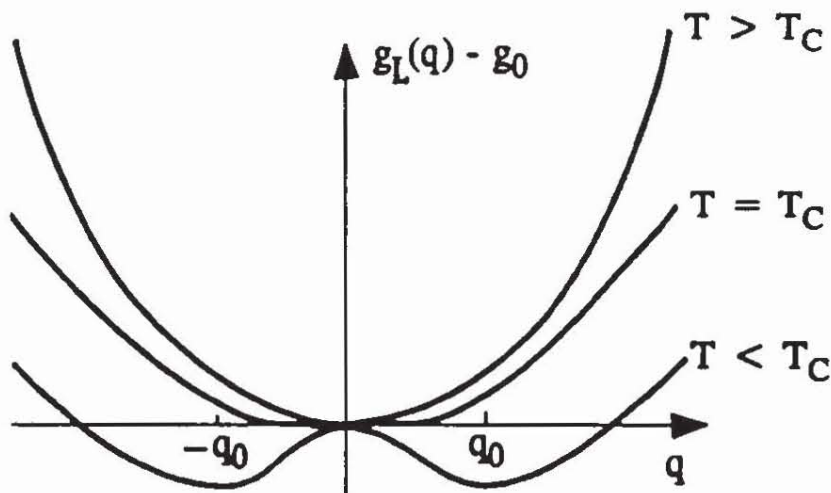


Abb. 1.10: Abhängigkeit des LANDAU-Potentials g_L vom Ordnungsparameter q gemäß Gl. 1.21 in der Umgebung eines Phasenübergang 2. Ordnung bei $T = T_C$. g_0 ist eine additive Konstante und q_0 der Gleichgewichtswert von q (Minimum von g_L) bei einer bestimmten Temperatur. Die Abbildung wurde entnommen aus [9].

Phasenübergänge 1. Ordnung können, sofern den Symmetrieverhältnissen entsprechend die Invarianz $g_L(q) = g_L(-q)$ erhalten bleibt*, unter Hinzunahme eines q^6 -Termes beschrieben werden: [8, 9, 34]

*Dies ist bei Phasenübergängen 1. Ordnung nicht immer erfüllt. DE GENNES zeigte für den Phasenübergang nematisch-isotrop mit einem tensoriellen Ordnungsparameter $Q_{\alpha\beta}$, daß $g_L(Q_{\alpha\beta}) \neq g_L(-Q_{\alpha\beta})$. Er beschrieb daher den Phasenübergang isotrop-nematisch mit Gl. 1.21 unter Hinzunahme eines ungeraden Q^3 -Termes (LANDAU-DE GENNES Theorie [1, 35, 36])

$$g_L = g_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_C) q^2 + \frac{1}{4} b q^4 + \frac{1}{6} c q^6 \quad (1.24)$$

Mit $c > 0$ und $b < 0$ findet man eine Phasenübergangstemperatur $T = T_0$, bei der die Potentialkurve $g_L(q)$ drei Minima gleichen Potentials bei $q = -q_0, 0, +q_0$ aufweist (Abb. 1.11). Folglich stehen bei $T = T_0$ die Hochtemperaturphase mit $q_0 = 0$ und die Tieftemperaturphase mit $\pm q_0$ im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei $T > T_0$ bleibt das absolute Minimum von g_L konstant bei $q_0 = 0$, während es für $T < T_0$ bei $\pm q_0(T) \neq 0$ liegt. Der Sprung im Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters q_0 am Phasenübergang 1. Ordnung wird somit richtig wiedergegeben.

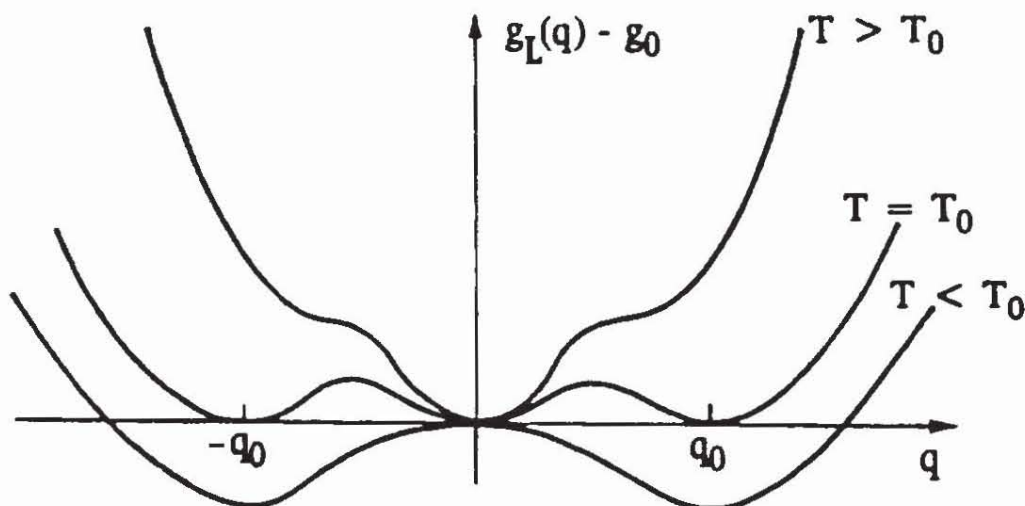


Abb. 1.11: Abhängigkeit des LANDAU-Potentials g_L vom Ordnungsparameter q gemäß Gl. 1.24 für einen Phasenübergang 1. Ordnung bei $T = T_0$. g_0 ist eine additive Konstante und q_0 der Gleichgewichtswert von q (Minimum von g_L) bei einer bestimmten Temperatur. Die Abbildung wurde entnommen aus [9].

Entscheidend für die Beschreibung eines Phasenübergangs mit der LANDAU Theorie ist die Wahl eines geeigneten Ordnungsparameters. Für die Phasenübergänge S_A - S_C und S_A^* - S_C^* ist der Direktorneigungswinkel θ der primäre Ordnungsparameter.* GINZBURG schlug 1945 vor, Phasenübergänge von paraelektrischen in ferroelektrische Phasen mit der spontanen Polarisation als Ordnungsparameter zu beschreiben (LANDAU-GINZBURG Theorie). [8, 9, 37] Diese Wahl ist jedoch für den Phasenübergang S_C^* - S_A^* im Hinblick auf die Analogie zum S_C -

*Dahl zeigte anhand von Symmetriebetrachtungen, daß eigentlich $\sin\theta$ primärer Ordnungsparameter ist. [5] Für übliche Tiltwinkel ist dieser Unterschied vernachlässigbar.

S_A Übergang aus mehreren Gründen ungeeignet:

- (i) Untersuchungen von BAHR et al.^[38, 39] haben gezeigt, daß die racemische Mischung zweier Enantiomere einer chiralen Verbindung, die eine S_C^* Phase bilden, ebenfalls eine S_C Phase - ohne Spontanpolarisation - aufweist. Aus diesem Ergebnis läßt sich schließen, daß die Spontanpolarisation in der S_C^* Phase eine *Folge* des Auftretens eines Direktorneigungswinkels, nicht aber *Ursache* desselben ist.
- (ii) Fluktuationen des Direktorneigungswinkels (Soft Mode), wie sie für einen Ordnungsparameter am Phasenübergang charakteristisch sind, können, unabhängig vom Auftreten einer Spontanpolarisation, sowohl in der S_C^* Phase (vgl. Kap. 1.2.5) wie auch in der S_C Phase, z. B. durch Lichtstreuung^[1], beobachtet werden.

Die Spontanpolarisation sollte daher nicht als charakteristische Größe des Phasenübergangs gewählt werden.

Eine formale Einordnung des S_A - S_C und des S_A^* - S_C^* Phasenübergangs in die EHRENFEST-sche Klassifikation der Phasenübergänge nach 1. und 2. Ordnung ist problematisch. Experimentell ermittelte $\Theta(T)$ -Kurven zeigen unterhalb der Phasenübergangstemperatur in den allermeisten Fällen einen kontinuierliches Anwachsen des Direktorneigungswinkels, was zunächst auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hinweist.* Der Direktorneigungswinkel ändert sich gemäß

$$\Theta \propto (T - T_C)^\beta \quad (T \leq T_C) \quad (1.25)$$

wobei für den kritischen Exponenten experimentell stets $0.30 \leq \beta \leq 0.45$ gefunden wird.^[1, 41, 42] Ein reiner Phasenübergang 2. Ordnung liefert aber gemäß Gl. 1.22 bzw. 1.23 mit $q = \Theta$ einen kritischen Exponenten $\beta = 1/2$.

DE GENNES hat darauf hingewiesen, daß durch Einführung eines komplexen Ordnungs-

Es ist auch ein S_A^ - S_C^* Phasenübergang bekannt, bei dem sich $\Theta(T)$ am Phasenübergang sprunghaft ändert^[40, 41].

parameters $\bar{q} = \Theta e^{i\Phi}$ (Θ Direktorneigungswinkel, Φ : Azimutwinkel, s. Kap. 1.3.1) der S_A - S_C Phasenübergang *formal* in völliger Analogie zur λ -Umwandlung von superfluidem $^4\text{He-II}$ in fluides $^4\text{He-I}$ steht^[1, 43]. Eine analoge Behandlung des S_A - S_C Phasenübergangs als BOSE-Kondensation liefert in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen einen kritischen Exponenten $\beta=0.35$. Die *Helium-Analogie* erklärt ferner, warum sich der S_A - S_C Phasenübergang, wie die λ -Umwandlung des Heliums, der strengen EHRENFESTschen Klassifikation entzieht. Doch auch der DE GENNESSche Ansatz liefert keine vollständige Beschreibung des Phasenübergangs, da er z. B. die Dynamik der Direktorneigungswinkel-fluktuationen am Phasenübergang falsch wiedergibt.^[1] Darüberhinaus hat DAHL nachgewiesen, daß die Einführung des komplexen Ordnungsparameters \bar{q} auf kleine Direktorneigungswinkel Θ nahe des Phasenübergangs beschränkt werden muß.^[5]

In vielen Arbeiten, wie auch in der vorliegenden Arbeit, wird daher für die Abhängigkeit der freien Enthalpiedichte vom Ordnungsparameter ein heuristischer Ansatz aus Gl. 1.24 mit $q=\Theta$

$$g_L = g_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_C) \Theta^2 + \frac{1}{4} b \Theta^4 + \frac{1}{6} c \Theta^6 \quad (1.26)$$

verwendet, wobei die Bedingung $b < 0$ für einen Phasenübergang 1. Ordnung fallengelassen wird. Diese Beschreibung enthält beide Grenzfälle (Übergang 1. Ordnung: $b < 0$, $c > 0$; Übergang 2. Ordnung: $b > 0$, $c = 0$) sowie Übergangsfälle, die sich der EHRENFESTschen Klassifikation entziehen. Die Entwicklung in Gl. 1.26 kann gegebenenfalls durch Funktionalitäten weiterer, sekundärer Ordnungsparameter, wie sie z. B. von DAHL vorgeschlagen werden, ergänzt werden^[5].

1.2.3 Ferroelektrische Eigenschaften

Die grundlegenden Symmetrieeigenschaften, die zum Auftreten einer spontanen Polarisation in der S_C^* Phase führen, wurden bereits in Kap. 1.1.3 diskutiert. Gemäß Gl. 1.12

$$\vec{P}_s = P_0 [\hat{z} \times \hat{n}]$$

erhält man eine spontane Polarisation, die senkrecht zur \hat{z}, \hat{n} -Ebene steht.^[20] Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1.12 innerhalb eines S_C Koordinatensystems dargestellt. Für die

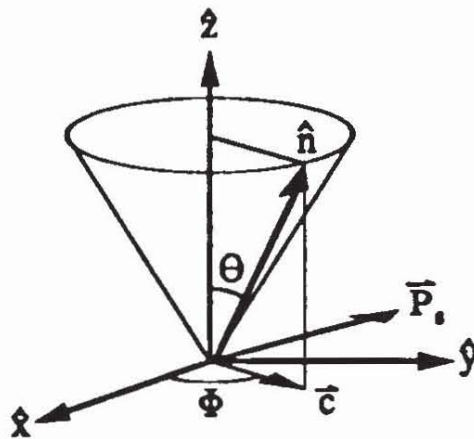


Abb. 1.12: Lage der spontanen Polarisation \vec{P}_s einer S_C^* Phase relativ zum Direktor \hat{n} und zur Schichtnormalen \hat{z} in einem S_C Koordinatensystem x, y, z für $P_0 > 0$ (s. Gl. 1.12). Θ : Direktorneigungswinkel, Φ : Azimutwinkel, \vec{c} : Projektion von \hat{n} in die x, y -Ebene.

Lage der spontanen Polarisation erhält man in S_C Koordinaten aus Gl. 1.12 mit Gl. 1.19 und $\hat{z} = (0, 0, 1)$:

$$\vec{P}_s = P_0 \sin\Theta (-\sin\Phi, \cos\Phi, 0) \quad (1.27)$$

In Kap. 1.2.1 wurde dargelegt, daß die Chiralität eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer spontanen Polarisation ist. Demzufolge ist zu erwarten, daß der Betrag der spontanen Polarisation bzw. die Kopplungskonstante P_0 eine Funktion des Enantiomerenüberschusses (enantiomeric excess, "ee") ist. BAHR et al. fanden experimentell einen linearen Zusammenhang^[38], d. h. wenn zum Beispiel das reine S-Enantiomere ($ee = +1$) einer

chiralen Verbindung in der S_C^* Phase eine spontane Polarisation von $+P_s$ mit $P_0(ee=1) = +P_0$ aufweist, dann zeigt das reine R-Enantiomere ($ee=-1$) eine betragsmäßig gleiche, negative Spontanpolarisation $-P_s$ mit $P_0(ee=-1) = -P_0$, während die Spontanpolarisation in der racemischen Mischung ($ee=0$, S_C Phase) verschwindet ($P_0(ee=0) = 0$).

1980 wurde von KUCZYNSKI und STEGEMEYER gezeigt, daß auch in Mischungen einer achiralen S_C Phase als Wirtsphase mit einer chiralen Verbindung (Gastverbindung, "Dopant") eine S_C^* Phase mit einer spontanen Polarisation induziert werden kann (*induzierte S_C^* Phasen*) [44]. Im Zustandsbereich der S_C^* Phase findet man ebenfalls (in erster Näherung, s.u.) einen linearen Zusammenhang zwischen der spontanen Polarisation bzw. der Kopplungskonstanten P_0 , und der Konzentration der chiralen Gastverbindung. [45, 46]

Gleichung 1.13 impliziert einen linearen Zusammenhang zwischen $\sin\theta$ und dem Betrag der spontanen Polarisation. Genaue experimentelle Untersuchungen zeigen, daß diese Linearität nur in erster Näherung gilt. [47-49] Auch der lineare Zusammenhang zwischen Spontanpolarisation und der Konzentration der chiralen Gastverbindung in induzierten S_C^* Phasen gilt nur in erster Näherung. Diese Abweichungen werden in Arbeiten der STEGEMEYER-Gruppe [47-49] anhand detaillierter Modelle diskutiert, die den wechselseitigen Einfluß des inneren Feldes, das durch die Spontanpolarisation verursacht wird, auf die Behinderung der Molekülrotation um die Längsachse (s. Kap. 1.1.3) berücksichtigen.

1.2.4 Helicale Überstruktur

Ebenso wie die chiral-nematische (cholesterische) Phase weist auch die chirale S_C Phase (S_C^* Phase) in makroskopischen Proben eine helicale Überstruktur auf.^[24] In dieser helicalen Überstruktur (Abb. 1.13a) dreht sich der Direktor \hat{n} , bei Translation entlang der Schichtnormalen \hat{z} , kontinuierlich bei konstantem Direktorneigungswinkel Θ um die Schichtnormale. Damit wird der Azimutwinkel Φ des Direktors eine periodische Funktion von z , deren Periode als *Ganghöhe* (engl.: *pitch*) p (s. Abb. 1.13a) bezeichnet wird. Mit einer additiven Konstante $\Phi_0 = \Phi(z=0)$ erhält man für die helicale Direktorverteilung entlang \hat{z} :

$$\Phi(z) = \Phi_0 + \frac{2\pi z}{p} \quad (1.28)$$

Mit Gln. 1.19, 1.20 und 1.27 ergibt sich für den Direktor \hat{n} , den \hat{c} -Direktor \hat{c} und den Vektor der spontanen Polarisation \bar{P}_s als Funktion von z :

$$\hat{n}(z) = [\sin\Theta \cos(\Phi_0 + 2\pi z/p), \sin\Theta \sin(\Phi_0 + 2\pi z/p), \cos\Theta] \quad (1.29)$$

$$\hat{c}(z) = [\cos(\Phi_0 + 2\pi z/p), \sin(\Phi_0 + 2\pi z/p), 0] \quad (1.30)$$

$$\bar{P}_s(z) = P_0 \sin\Theta [-\sin(\Phi_0 + 2\pi z/p), \cos(\Phi_0 + 2\pi z/p), 0] \quad (1.31)$$

Ein Vergleich mit dem Direktorfeld einer cholesterischen Helix $\hat{n}_{ch}(z)$ (vgl. z. B. VERTOGEN, DE JEU^[31]) zeigt, daß sich der \bar{c} -Direktor der S_C^* Helix formal wie der Direktor der cholesterischen Helix verhält:

$$\hat{n}_{ch}(z) = [\cos(\Phi_0 + 2\pi z/p), \sin(\Phi_0 + 2\pi z/p), 0] \quad (1.32)$$

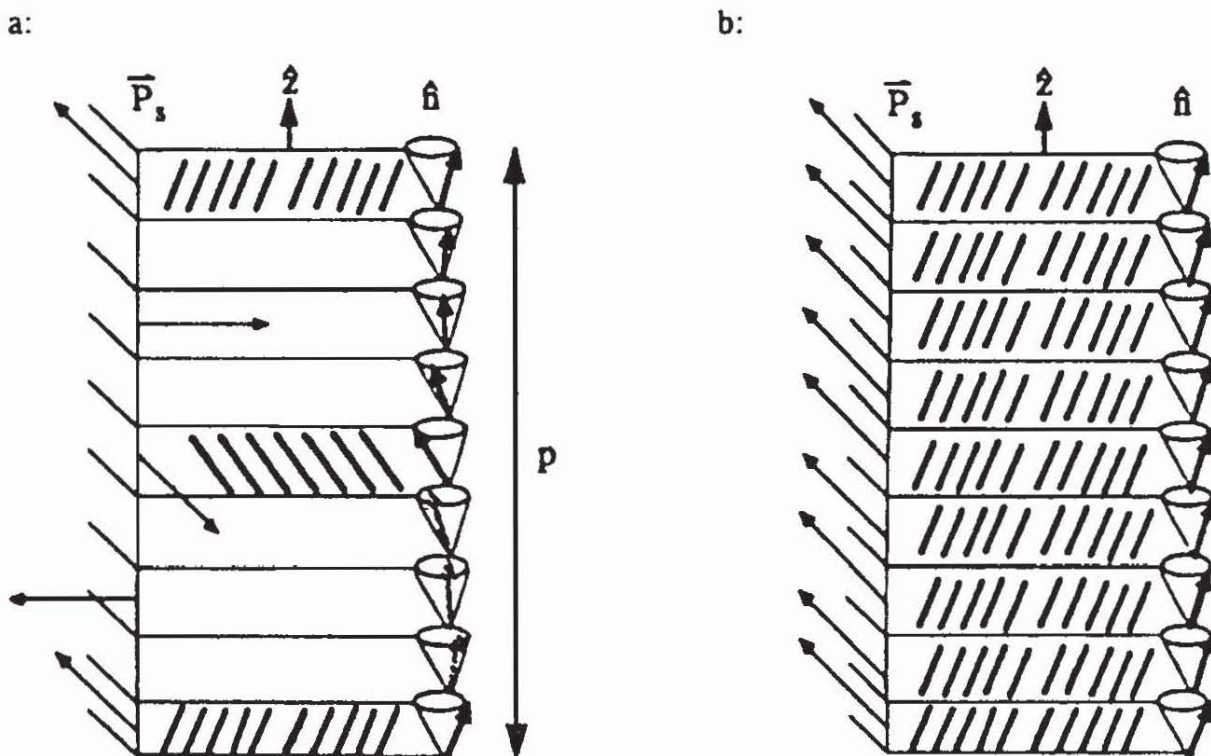


Abb. 1.13: Schematische Darstellung der helicalen (a) und der uniformen (b) Struktur einer S_C^* Phase^[21]. Auf der linken Seite der Abbildungen ist jeweils die Orientierung der spontanen Polarisation \bar{P}_s , auf der rechten Seite die Orientierung des Direktors \hat{n} entlang der Schichtnormalen \hat{z} angedeutet. Periodenlänge der helicalen Struktur ist die Ganghöhe p (engl.: pitch).

Trotz dieser formalen Analogie, gibt es einen signifikanten Unterschied zwischen der S_C^* und der N^* Helix, wie folgende Überlegung zeigt: Bei $z=0$ erhält man für den Direktor der cholesterischen Helix $\hat{n}_{ch}(z=0) = (\cos\Phi_0, \sin\Phi_0, 0)$ und für den Direktor der S_C^* Helix $\hat{n}(z=0) = (\sin\Theta \cos\Phi_0, \sin\Theta \sin\Phi_0, \cos\Theta)$. Schreitet man um $z=p/2$ in \hat{z} -Richtung fort, so ist $\hat{n}_{ch}(z=p/2) = [\cos(\Phi_0 + \pi), \sin(\Phi_0 + \pi), 0] = (-\cos\Phi_0, -\sin\Phi_0, 0) = -\hat{n}_{ch}(z=0)$. Aufgrund der Äquivalenz von \hat{n} und $-\hat{n}$ Richtung sind $\hat{n}_{ch}(z=0)$ und $\hat{n}_{ch}(z=p/2)$ ununterscheidbar und man erhält für die Identitätsperiode t_0 der cholesterischen Helix:

$$t_0(N^*) = \frac{p}{2} \quad (1.33)$$

Im Falle der S_C^* Helix ist aber $\hat{n}(z=p/2) = (-\sin\Theta \cos\Phi_0, -\sin\Theta \sin\Phi_0, \cos\Theta) \neq -\hat{n}(z=0)$. Aufgrund der nicht verschwindenden Komponente des Direktors entlang der Helixachse z

sind also $\hat{n}(z)$ und $\hat{n}(z+p/2)$ unterscheidbar*, und man erhält für die Identitätsperiode t_0 der S_C^* Helix:

$$t_0(S_C^*) = p \quad (1.34)$$

Die helicale Anordnung des Direktors impliziert eine helicale Anordnung der Vektoren der spontanen Polarisierung (Gl. 1.31, Abb. 1.13a). Dies führt mit $\bar{P}_s(z) = -\bar{P}_s(z+p/2)$ dazu, daß sich die spontane Polarisierung der einzelnen smektischen Schichten in einer makroskopischen Probe, deren Dimensionen sehr viel größer sind als die Ganghöhe p , gegenseitig kompensieren. Die helicale Überstruktur kann aber, z.B. durch elektrische Felder, die die \bar{P}_s Vektoren der einzelnen Schichten parallel ausrichten^[24, 50, 51], durch Mischen von S_C^* Phasen mit entgegengesetztem Helixdrehsinn^[20, 52] oder durch Präparation der S_C^* Phase in dünnen Schichten^[53] (s. Kap. 1.4) auf einfache Weise in eine uniforme Struktur (Abb. 1.13b), bei der alle molekularen Direktoren einheitlich parallel ausgerichtet sind, überführt werden. Eine Probe mit uniformer Direktorkonfiguration weist dann auch makroskopisch eine spontane Polarisierung auf, die der Spontanpolarisierung einer einzelnen Schicht entspricht.

Das Verschwinden der makroskopischen Spontanpolarisierung in S_C^* Phasen mit helicaler Direktorkonfiguration führte zu einer Diskussion, ob S_C^* Phasen überhaupt als ferroelektrisch klassifiziert werden sollten. DURAND und MARTINOT-LAGARDE schlugen stattdessen die Bezeichnung *helielektrisch* vor.^[19] Dennoch hat sich die Klassifizierung als Ferroelektrika allgemein durchgesetzt, ebenso wie bei ferromagnetischen Systemen mit helicaler Spinanordnung, die auch als Ferromagnetika betrachtet werden.^[20] Bei genauerer Betrachtung müssen die S_C^* Phasen jedoch als *uneigentliche Ferroelektrika (improper ferroelectrics)* bezeichnet werden, da es keine *bevorzugten, diskreten* Orientierungen von \bar{P}_s gibt und \bar{P}_s in jede beliebige Richtung senkrecht zur Schichtnormalen orientiert werden kann.^[20]

Typische Ganghöhen von S_C^* Helices liegen im Bereich $> 10^{-6}$ m, womit es sich, gemessen an molekularen Dimensionen, um eine langreichweitige Deformation der Direktorkonfiguration handelt. Im Sinne der Elastizitätstheorie handelt es sich bei der Ausbildung einer S_C^* Helix um eine kombinierte Torsion und Längsbiegung der Direktorkonfiguration (vgl. Kap. 1.2.6).

*Vgl. auch Abb. 1.12: Drehung von \hat{n} um $\Delta\Phi = \pi$ liefert, im Unterschied zur cholesterischen Phase, nicht $-\hat{n}$.

1.2.5 Dielektrische Eigenschaften*

Die dielektrischen Eigenschaften der S_C^* Phase werden durch das Auftreten kollektiver Moden bestimmt. Eine dieser Moden, die sog. *Soft Mode*, steht in kausalem Zusammenhang zum Auftreten der Ferroelektrizität und wurde bereits bei der gitterdynamischen Theorie der Ferroelektrizität (Kap. 1.1.2) sowie in Bezug auf den $S_C^* - S_A^*$ Phasenübergang (Kap. 1.2.2) diskutiert. Übertragen auf die S_C^* Phase bedeutet die Soft Mode eine Direktorfluktuation des Direktorneigungswinkels Θ (Θ -Fluktuationen) bei konstanter Neigungsrichtung ($\Phi = \text{const.}$), die, aufgrund der Kopplung zwischen \hat{n} und \bar{P}_s (Gl. 1.12), zu einer Fluktuation im Betrag a :

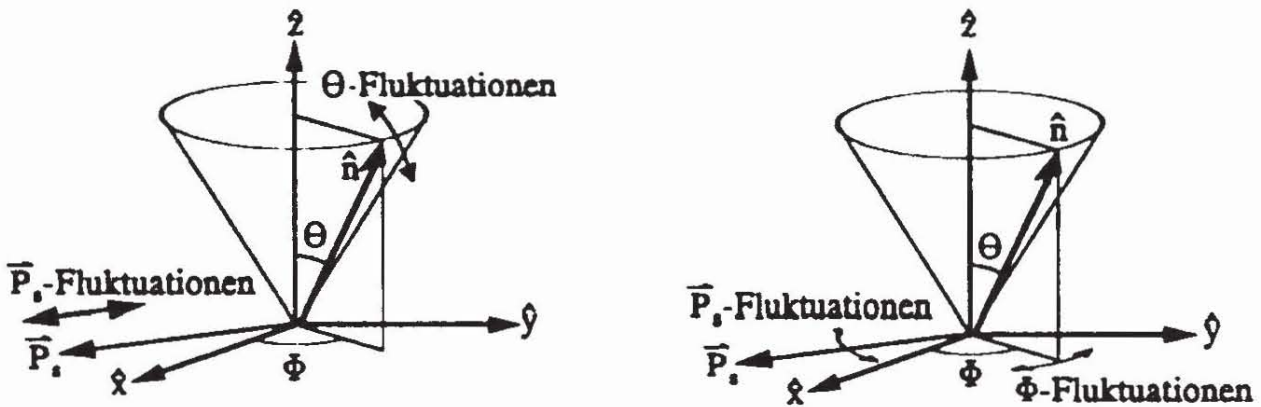


Abb. 1.14: Schematische Darstellung der Soft Mode (a, Θ -Fluktuationen) und der GOLDSTONE Mode (b, Φ -Fluktuationen) der S_C^* Phase in einem S_C Koordinatensystem $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$. Die Soft Mode (a) ist eine Fluktuation des Direktorneigungswinkels Θ bei konstantem Azimutwinkel Φ und führt zu Fluktuationen im Betrag der spontanen Polarisation \bar{P}_s . Die GOLDSTONE Mode (b) ist eine Fluktuation des Azimutwinkels des Direktors Φ bei konstantem Neigungswinkel Θ und führt zu Richtungsfluktuationen der spontanen Polarisation \bar{P}_s . (In der Zeichnung wurde $P_0 < 0$, vgl. Gl. 1.12, angenommen.)

der spontanen Polarisation führt (Abb. 1.14)^[54]. Diese Fluktuationen von \bar{P}_s können durch externe elektrische Felder beeinflusst werden, was zu einer induzierten Polarisation $\bar{P}_{ind,s}$ führt, die parallel zur Spontanpolarisation \bar{P}_s ausgerichtet ist:

$$\bar{P}_{ind,s} \propto \left[\frac{\partial \bar{P}_s}{\partial \Theta} \right]_{\Phi} = P_0 \cos \Theta (-\sin \Phi, \cos \Phi, 0) \parallel \bar{P}_s \quad (1.35)$$

Eine ausführliche Darstellung der dielektrischen Eigenschaften von S_C^ Phasen findet sich bei GOUDA, SKARP und LAGERWALL^[54]

Eine weitere kollektive Mode ist die *GOLDSTONE Mode*^{*}, bei der es sich um Direktorfluktuationen des Azimutwinkels Φ (Φ -Fluktuationen) bei konstantem Direktorneigungswinkel Θ handelt (Abb. 1.14b). Diese führen mit Gl. 1.12 zu Richtungsfluktuationen von \bar{P}_s innerhalb der \hat{x}, \hat{y} -Ebene (vgl. Abb. 1.15), wobei der Betrag der spontanen Polarisation konstant bleibt. Die GOLDSTONE Mode Fluktuationen können durch elektrische Feldkomponenten parallel zur \hat{x}, \hat{y} -Ebene und senkrecht zu \bar{P}_s beeinflusst werden und führen dann zu einer induzierten Polarisation $\bar{P}_{ind,G}$ senkrecht zu \bar{P}_s :

$$\bar{P}_{ind,G} \propto \left[\frac{\partial \bar{P}_s}{\partial \Phi} \right]_{\Theta} = P_0 \sin \Theta (-\cos \Phi, -\sin \Phi, 0) \perp \bar{P}_s \quad (1.36)$$

Im dielektrischen Spektrum von S_C^* Phasen findet man die kollektiven Moden als niederfrequente Anteile der Dielektrizitätskonstanten ϵ [54]. Die Relaxation der GOLDSTONE Mode findet man zwischen 10^1 und 10^3 Hz, die Relaxation der Soft Mode zwischen 10^3 und 10^6 Hz [54]. Darüberhinaus liefern Rotationen um die Molekülachsen, intramolekulare Rotationen sowie die Elektronenpolarisierbarkeit weitere, höherfrequente Anteile zu ϵ . Für die Analyse von Experimenten unterhalb des MHz-Bereiches werden die letzteren Anteile zu einer (relativen) Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten ϵ_{HF} zusammengefaßt, und man erhält mit den relativen dielektrischen Inkrementen $\Delta\epsilon_S$ der Soft Mode und $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode für die Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 (\Delta\epsilon_G(\omega) + \Delta\epsilon_S(\omega) + \epsilon_{HF}(\omega)) \quad (1.37)$$

GOLDSTONE und Soft Mode zeigen in erster Näherung Debye-Relaxationen^[54].

Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Inkremente $\Delta\epsilon_S$ und $\Delta\epsilon_G$ wurde theoretisch von MARTINOT-LAGARDE und DURAND behandelt^[55] und ist in [54] referiert. Die Θ -Fluktuationen werden durch das Landau-Potential (Gl. 1.26) begrenzt. Vernachlässigt man in der Umgebung des Phasenübergangs höhere Terme von Θ in Gl. 1.26, so ist das dielektrische Inkrement der Soft Mode umgekehrt proportional zu $\alpha(T-T_C)$ und proportional zu $(P_0 \epsilon_{HF})^2$, und man erhält analog zum CURIE-WEIB'schen Gesetz^[54, 55]:

^{*}Das GOLDSTONE Mode Konzept stammt ursprünglich aus der Elementarteilchenphysik und wurde inzwischen auf zahlreiche physikalische Probleme, z. B. Ferromagnetika, Supraleiter, übertragen^[54].

$$\Delta\epsilon_S = \frac{\epsilon_{HF}^2 P_0^2}{4\pi\epsilon_0 \alpha |T - T_C|} \quad (1.38)$$

Dementsprechend sollte $\Delta\epsilon_S$ bei Annäherung an den Phasenübergang ($T \rightarrow T_C$) in Analogie zum Verhalten bei Festkörper Ferroelektrika divergieren bzw. sehr große Werte annehmen. Dieses Verhalten läßt sich experimentell bestätigen. Eine entsprechende Messung ist in Abb. 1.16 dargestellt.

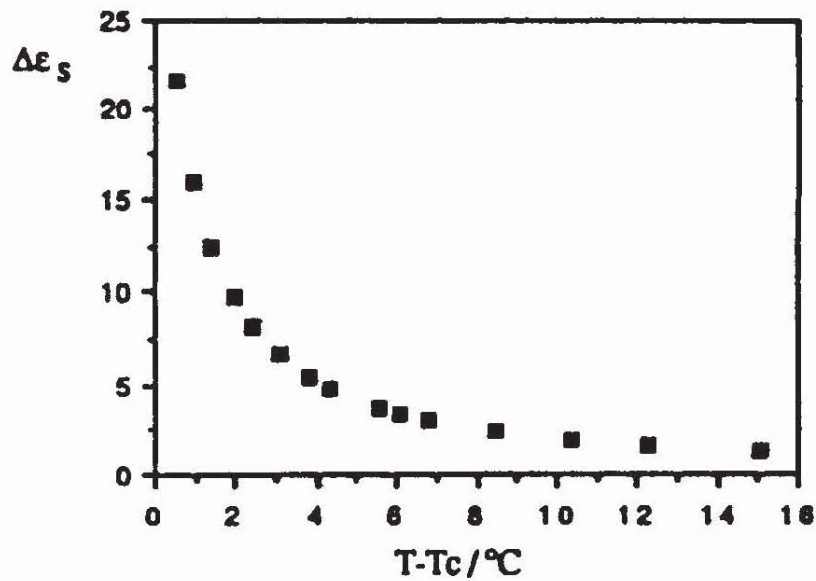


Abb. 1.16: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Inkrements der Soft Mode in der S_A^* Phase bei Annäherung der Temperatur T an den Phasenübergang einer kommerziellen Flüssigkristallmischung (BDH 764E) in die S_C^* Phase bei $T = T_C$ [57].

Liegt eine helicale S_C^* Phase vor, so können die Φ -Fluktuationen der GOLDSTONE Mode als Störungen der helicalen Struktur betrachtet werden. Rücktreibendes Moment dieser Störungen sind die gleichen elastischen Kräfte, die zur Bildung der helicalen Struktur führen und die durch eine elastische Konstante k_H (vgl. 1.3.6) sowie den Betrag des Wellenvektors $Q = 2\pi/p$ der Helix charakterisiert werden können. Schließlich erhält man für $\Delta\epsilon_G$ in einer helicalen S_C^* Phase [54, 55]:

$$\Delta\epsilon_G = \frac{P_0^2}{2 k_H Q^2} \quad (1.39)$$

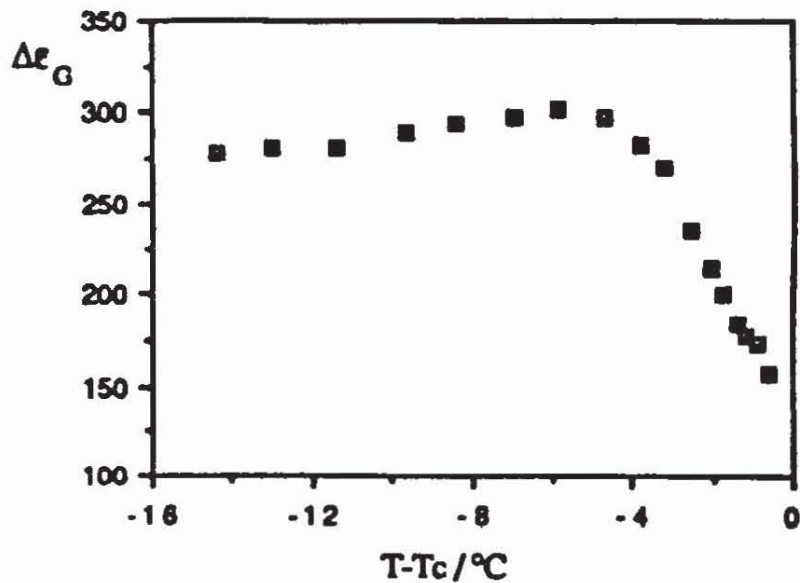


Abb. 1.17: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Inkrements der GOLDSTONE Mode $\Delta\epsilon_G$ in der S_C^* Phase einer kommerziellen Flüssigkristallmischung (BDH 764E) unterhalb der Phasenübergangstemperatur bei $T=T_C$ [57]

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\epsilon_G$ wird somit durch die Temperaturabhängigkeiten von P_0 , k_H und Q bestimmt und ist exemplarisch in Abb. 1.17 dargestellt. Die dielektrische Stärke der GOLDSTONE Mode übertrifft die der Soft Mode um 1-2 Größenordnungen. Wird die helicale Überstruktur der S_C^* Phase durch äußere elektrische Gleichfelder aufgewunden, so wird der Beitrag der GOLDSTONE Mode mit wachsender Feldstärke des Gleichfeldes kontinuierlich unterdrückt [54, 56, 57]. Dies bedeutet, daß Gl. 1.39 ihre Gültigkeit verliert und stattdessen $\Delta\epsilon_G \rightarrow 0$ für $Q \rightarrow 0$ ($p \rightarrow \infty$) gefunden wird. In vielen Fällen gestattet erst eine Unterdrückung der GOLDSTONE Mode mittels elektrischer Gleichfelder eine genaue Bestimmung der Soft Mode [54, 57].

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, daß Soft und GOLDSTONE Mode ebenso im achiralen System (S_C-S_A Phasenübergang) auftreten und z. B. durch Lichtstreuung (vgl. DE GENNES [11]) beobachtet werden. Betrachtet man den komplexen Ordnungsparameter $\bar{q} = \Theta e^{i\Phi}$, so ist die Soft Mode eine Fluktuation im Betrag des Ordnungsparameters und die GOLDSTONE Mode eine Fluktuation in der Richtung des Ordnungsparameters. Dies zeigt abermals, daß der Neigungswinkel Θ bzw. \bar{q} primärer Ordnungsparameter des S_C-S_A und des $S_C^*-S_A^*$ Übergangs ist. Nur im letzteren Fall sind aber die Fluktuationen in \bar{q} mit Fluktuationen einer spontanen Polarisation verknüpft, was sich im dielektrischen Spektrum niederschlägt. Die dielektrische Spektroskopie dieser Systeme erlaubt somit in eleganter Weise das Studium des dynamischen Verhaltens am Phasenübergang.

1.2.6 Elastische Eigenschaften

Die Elastizitätstheorie der S_C Phase wurde in ihrer exakten Darstellung zuerst von der Flüssigkristallarbeitsgruppe in Orsay entwickelt^[1, 58] und später von DAHL und LAGERWALL vektoranalytisch formuliert^[5, 59, 60]. Sie benötigt neun unabhängige Elastizitätskoeffizienten^[5, 59]. Ausgangspunkt der Elastizitätstheorie der S_C Phase ist eine Separation der gesamten Energiedichte g_D einer beliebigen Deformation in drei additive Anteile:

$$g_D = g_c + g_s + g_{cs} \quad (1.40)$$

- (i) Der Anteil g_c beinhaltet Deformationen des Direktors bei fixierter Schichtorientierung (Deformationen des \hat{c} -Direktors).
- (ii) Der Anteil g_s berücksichtigt Deformationen der smektischen Schichtorientierung (\hat{z} -Deformationen) und Veränderungen der smektischen Schichtdicke (Θ -Deformationen).
- (iii) Ein dritter Anteil g_{cs} berücksichtigt Kopplungen zwischen den einzelnen Deformationstermen in g_c und g_s , d.h. es werden Deformationen des \hat{c} -Direktors, die durch Deformationen der Schichtorientierung induziert werden, berücksichtigt.

Im folgenden sollen ausschließlich Deformationen bei räumlich konstanter Schichtorientierung ($|\nabla\hat{z}|=0$) betrachtet werden. Damit entfallen alle Terme von g_s und g_{cs} außer einem Kompressions- bzw. Dilatationsterm, der Änderungen der smektischen Schichtdicke, die als *harte Deformationen (hard deformations)* bezeichnet werden, berücksichtigt. Änderungen der Schichtdicke sind nur über Änderungen des Neigungswinkels Θ möglich. Wird neben der Deformationsenergiedichte g_D auch die LANDAU-Entwicklung (Gl. 1.26) berücksichtigt, so ist der Energiebeitrag zur Neigungswinkeländerung bereits in der LANDAU-Entwicklung implizit enthalten und entfällt als Deformationsenergie in g_s .

Somit verbleiben die Anteile in g_c , die zuerst von SAUPE analysiert wurden^[60]. Zur Beschreibung von g_c kann das deformierte Direktorfeld der S_C bzw. S_C^* Phase näherungsweise wie das einer nematischen Phase behandelt werden (*nematic-like approach*)^[5, 59]. In einer (uniaxialen) nematischen Phase können alle Deformationen auf drei Grunddeformationen (Abb. 1.18) reduziert werden. Die *Querbiegung (engl.: splay)* wird durch eine

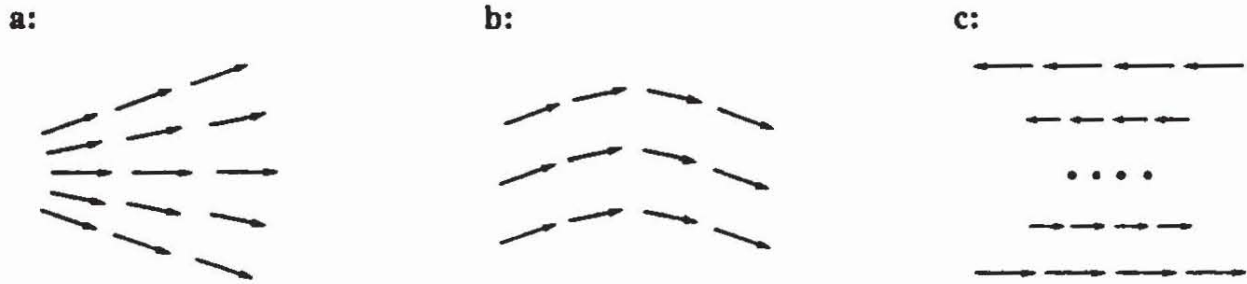


Abb. 1.18: Grundlegende Deformationen des Direktorfeldes einer uniaxialen nematischen Phase. a: Querbiegung (engl.: splay), b: Längsbiegung (engl.: bend), c: Torsion (engl.: twist)

nichtverschwindende Divergenz $\text{div } \hat{n} = \nabla \cdot \hat{n} \neq 0$ gekennzeichnet (Abb. 1.18a) und liefert mit dem Elastizitätsmodul der Querbiegung k_s den Energiebeitrag $g_s = 1/2 k_s (\nabla \cdot \hat{n})^2$. Die Längsbiegung (engl.: bend) weist eine Rotation des Direktorfeldes senkrecht zu \hat{n} auf (Abb. 1.18b), so daß $\hat{n} \times \text{rot } \hat{n} = \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n}) \neq 0$ ist und als Energiebeitrag (k_b : Elastizitätsmodul der Längsbiegung) $g_b = 1/2 k_b [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2$ resultiert. Bei der Torsion (engl.: twist) findet man eine Rotation des Vektorfeldes parallel zu \hat{n} , so daß man mit $\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n} = \hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n}) \neq 0$ und dem Torsionsmodul k_t einen Energiebeitrag der Torsion $g_t = 1/2 k_t [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})]^2$ erhält. Für die gesamte Dichte der Deformationsenergie der nematischen Phase liefert die FRANK-OSEEN Gleichung:^[61-63]

$$\begin{aligned} g_{D,N} &= g_s + g_b + g_t \\ &= \frac{k_s}{2} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{k_b}{2} [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 + \frac{k_t}{2} [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})]^2 \end{aligned} \quad (1.41)$$

Wendet man diese Gleichung unter der oben vereinbarten Voraussetzung undeformierter Schichten ($|\nabla \hat{z}| = 0$) auf das Direktorfeld einer S_C Phase an*, so erhält man mit Einführung der S_C -Koordinaten näherungsweise^[64-66]:

$$\begin{aligned} g_D &= \frac{1}{2} k_s \sin^2 \Theta \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{y,z}^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{z,x}^2 \right] \\ &+ \frac{1}{2} (k_b \cos^2 \Theta + k_t \sin^2 \Theta) \sin^2 \Theta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{y,z}^2 \end{aligned} \quad (1.42)$$

*Eine detaillierte Herleitung findet man in LANDAU-LIFSCHITZ, Bd. 7, 7. ergänzte Auflage^[66].

Gleichung 1.42 führt zu folgenden Konsequenzen:

- (i) Wenn keine äußeren Kräfte (elektrische Felder, Grenzflächenwechselwirkungen etc.) auf die flüssigkristalline Phase einwirken, so zeigt sie als Gleichgewichtszustand eine uniforme Struktur ($|\nabla\hat{n}| = 0$, $g_D = 0$).
- (ii) In helicalen Strukturen ($\partial\Phi/\partial x = 0$, $\partial\Phi/\partial y = 0$, $\partial\Phi/\partial z \neq 0$) liegt eine Kombination aus Längsbiegung und Torsion vor. Die elastische Energie der Helix kann durch eine elastische Konstante $k_b = k_b \cos^2\theta + k_t \sin^2\theta$ beschrieben werden^[57, 67].
- (iii) Deformationen innerhalb der Schichtebenen ($\partial\Phi/\partial x \neq 0$, $\partial\Phi/\partial y \neq 0$, $\partial\Phi/\partial z = 0$) sind reine Querbiegungen des Direktors bzw. des \hat{c} -Direktors.
- (iv) In S_A Phasen ($\theta=0$) ist keine Torsion möglich (vgl. DE GENNES^[1]).

Im Falle chiraler Phasen (N^* , S_C^*) müssen in Gl. 1.42 aufgrund veränderter Symmetriebedingungen zusätzliche Terme berücksichtigt werden, die linear in $(\nabla \times \hat{n})$ sind.^[1, 64, 65] Dies führt näherungsweise zu:

$$g_D = \frac{1}{2} k_t \sin^2\theta \left[\left[\frac{\partial\Phi}{\partial x} \right]_{y,z}^2 + \left[\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right]_{z,x}^2 \right] + \frac{1}{2} (k_b \cos^2\theta + k_t \sin^2\theta) \sin^2\theta \left[\left[\frac{\partial\Phi}{\partial z} \right]_{x,y} - \frac{2\pi}{p_0} \right]^2 \quad (1.43)$$

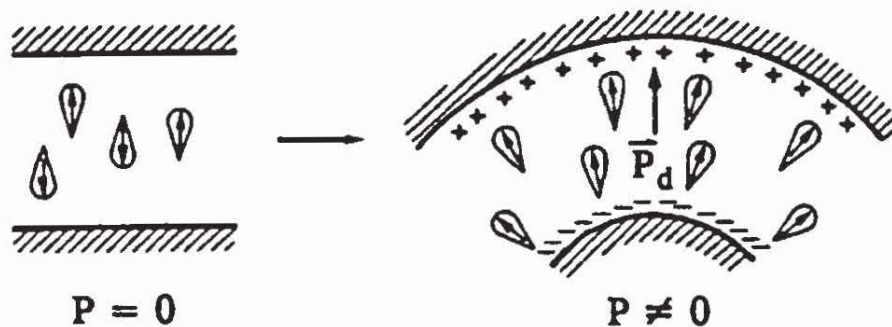
Somit ist Folgerung (i) aus Gl. 1.42 in chiralen Phasen nicht mehr gültig. Der Zustand niedrigster Energie, den die chirale Phase, unbeeinflusst von äußeren Kräften, einnimmt, ist eine Struktur mit $\partial\Phi/\partial z = 2\pi/p$ oder $\Phi = \Phi_0 + 2\pi z/p$, was einer Helix mit der Ganghöhe p entspricht (vgl. Kap. 1.2.4, Gl. 1.28). Damit kann das spontane Auftreten helicaler Direktorkonfigurationen in chiralen Phasen phänomenologisch mit der durch die Chiralität veränderten Symmetrie beschrieben werden.

1.2.7 Flexoelektrischer Effekt

Durch die Deformation einer flüssigkristallinen Phase, die aus polaren, unregelmäßig geformten Molekülen aufgebaut ist, wird eine elektrische Polarisation induziert. Dieser Effekt wurde 1969 von R. B. MEYER entdeckt und zunächst als Piezoelektrizität in Flüssigkristallen bezeichnet^[68]. DE GENNES schlug später die Bezeichnung *flexoelektrischer Effekt* vor, da ein hydrostatischer Druck, im Gegensatz zur Piezoelektrizität in Kristallen, in Flüssigkristallen keine Polarisation induziert^[1]. Diese Bezeichnung hat sich allgemein durchgesetzt.

Die Flexoelektrizität in Flüssigkristallen beruht darauf, daß die Quer- oder Längsbiegung eines Systems aus Molekülen, deren Gestalt stark von der idealisierten Stäbchenform abweicht, zu einer zusätzlichen Orientierung der Moleküle führt. Tragen die Moleküle ein

a:



b:

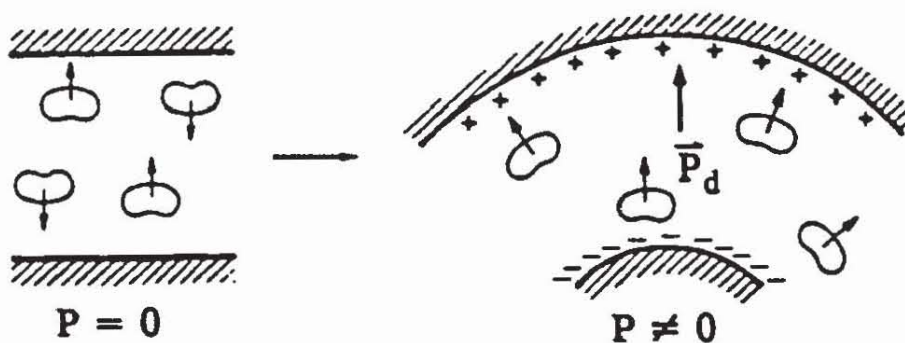


Abb. 1.19: Interpretation des flexoelektrischen Effekts einer nematischen Phase nach R. B. MEYER.^[68] Die Querbiegung (a) eines Systems aus tropfenförmigen Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment entlang der Moleküllängsachse und die Längsbiegung (b) eines Systems aus bananenförmigen Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse führen zu einer flexoelektrischen Polarisation \bar{P}_d . Die Abbildung wurde modifiziert entnommen aus DE GENNES^[1].

permanentes Dipolmoment in der zusätzlichen Orientierungsrichtung, so führt dies zu einer elektrischen Polarisation \bar{P}_d . Diese Zusammenhänge sind in Abb. 1.19 schematisch am Beispiel einer nematischen Phase dargestellt.

Die durch Querbiegung hervorgerufene flexoelektrische Polarisation ist proportional zur Divergenz des Direktorfeldes und hat die Richtung des lokalen Direktors \hat{n} , während die aus der Längsbiegung resultierende flexoelektrische Polarisation proportional zur Rotation des Direktorfeldes ist und senkrecht auf dem lokalen Direktor \hat{n} steht. Mit Einführung zweier flexoelektrischer Koeffizienten e_s der Querbiegung und e_b der Längsbiegung erhält man für die flexoelektrische Polarisation \bar{P}_d einer nematischen Phase:

$$\bar{P}_d = e_s (\nabla \cdot \hat{A}) \hat{A} + e_b (\nabla \times \hat{A}) \times \hat{A} \quad (1.44)$$

Die flexoelektrischen Koeffizienten nematischer Phasen wurden experimentell von SCHMIDT, SCHADT und HELFRICH bestimmt^[69].

Die vollständige Behandlung des flexoelektrischen Effekts in S_C° Phasen ist äußerst kompliziert. Die theoretische Darstellung von DAHL benötigt neun unabhängige flexoelektrische Koeffizienten^[69]. Bei undeformierten smektischen Schichten kann jedoch, wie bei der Elastizität, Gl. 1.44 in quasinematischer Näherung angewendet werden.

1.3 Ferroelektrische Flüssigkristallzellen (FLC-Zellen)

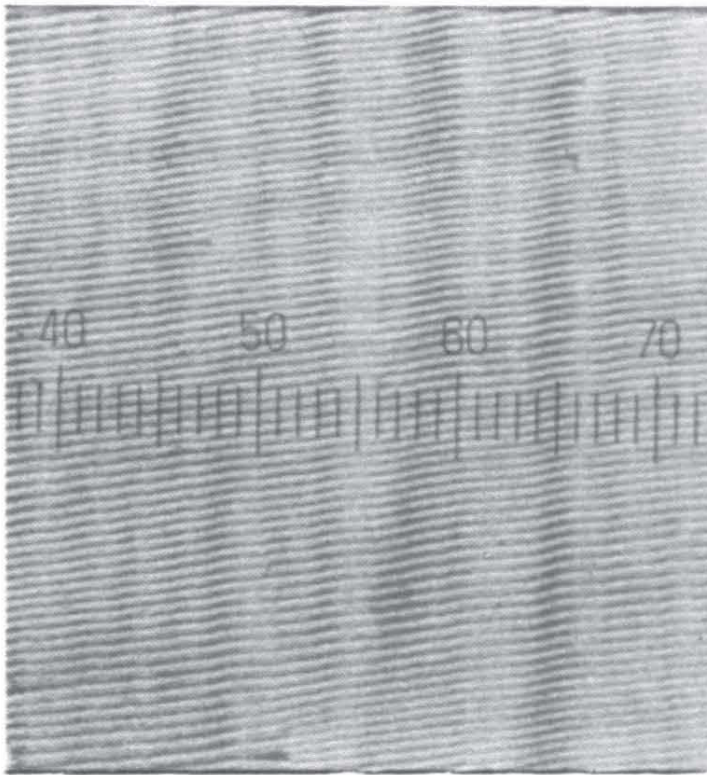
Unter einer Flüssigkristallzelle versteht man eine planparallele Anordnung von zwei Glasplättchen (*"Substrate"*), deren Zwischenraum mit einer flüssigkristallinen Phase gefüllt ist. Der Abstand der Glasplättchen wird als Zelldicke bezeichnet und beträgt üblicherweise 1 - 100 μm . Die dem Flüssigkristall zugewandten Flächen der Glasplättchen sind ggf. mit einer transparenten Elektrode, die häufig aus halbleitendem, Indium-dotiertem Zinnoxid (*"Ito"*) bestehen, und speziellen Orientierungsschichten (*"coatings"*), die definierte Grenzflächenbedingungen hervorrufen, beschichtet. Mit Elektroden versehene Flüssigkristallzellen erlauben in einfacher Weise die Durchführung elektrooptischer Experimente. Darüberhinaus können sie als Prototyp technischer Flüssigkristallanzeigen (Liquid Crystal Displays, LCDs) betrachtet werden.

1.3.1 Oberflächenstabilisierte Zellen (SSFLC-Zellen)

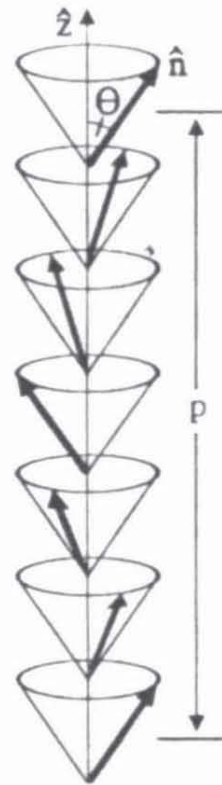
Die optischen und elektrischen Eigenschaften einer S_C^* Phase in einer Flüssigkristallzelle hängen in entscheidender Weise davon ab, ob die Zelldicke größer oder kleiner als die helicale Ganghöhe der betreffenden S_C^* Phase ist. Im ersten Fall spricht man von einer *dicken*, im letzteren Fall von einer *dünnen* FLC-Zelle.

Präpariert man eine S_C^* Phase in einer dicken Zelle mit planaren Grenzflächenbedingungen, so beobachtet man im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Textur aus äquidistanten, abwechselnd hellen und dunklen Streifen (Abb. 1.20a). Diese charakteristische Textur wird durch die helicale Überstruktur der S_C^* Phase (Abb. 1.20b) verursacht^[70]. Aufgrund der planaren Grenzflächenbedingungen liegt die Helixachse bzw. Schichtnormale \hat{z} in Abb. 1.20b parallel zur Substratebene. Projiziert man die helicale Direktorkonfiguration (Abb. 1.20b) in die Substratebene, so erhält man die in Abb. 1.20c skizzierte Anordnung. Wird die Zelle zwischen den gekreuzten Polarisatoren derart orientiert, daß die Direktorprojektion I dunkel erscheint, dann erscheint die um 2θ in der Substratebene gedrehte Projektion II bei üblichen Neigungswinkeln, z. B. $2\theta \approx 45^\circ$, hell. Die Projektion III ist äquivalent zu I und erscheint wiederum dunkel. Da die Direktorprojektionen I und III um die Ganghöhe p der Helix voneinander entfernt sind, erhält man ein Muster aus äquidistanten Streifen, die parallel zu den smektischen Schichten verlaufen und deren Abstand der Ganghöhe entspricht. Diese Texturen werden zur Bestimmung von Helixganghöhen in

a:



b:



c:

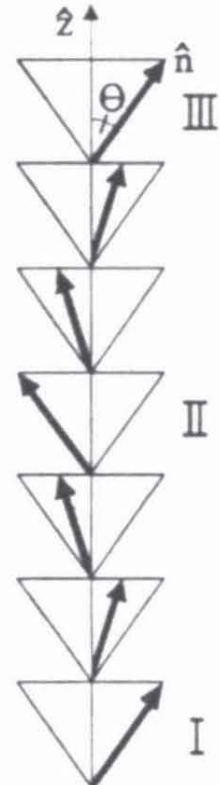
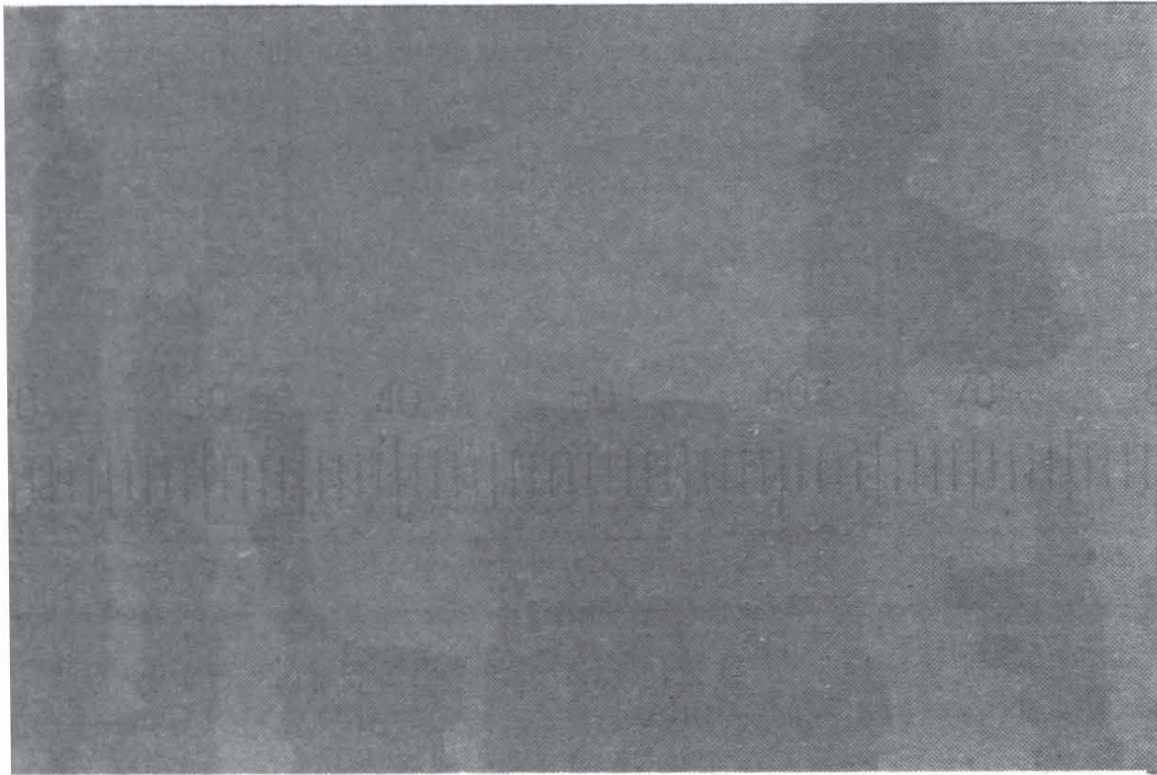


Abb. 1.20: Beziehung zwischen helicaler Überstruktur und polarisationsmikroskopischer Textur von S_C^* Phasen in dicken Flüssigkristallzellen. a: Polarisationsmikroskopische Streifentextur einer S_C^* Phase in einer dicken Zelle^[41] (10 Skt. entsprechen $60 \mu\text{m}$), b: helicale Überstruktur der S_C^* Phase und c: Projektion der helicalen Überstruktur in die Substratebene. \hat{n} : Direktor, \hat{z} : Schichtnormale, p : Ganghöhe, Θ : Direktorneigungswinkel. Erläuterung siehe Text.

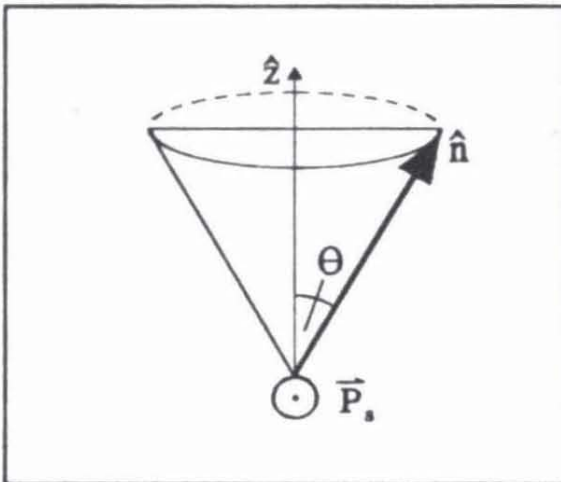
S_C^* Phasen verwendet^[51, 70].

Bei Präparation der S_C^* Phase in einer dünnen Zelle verschwinden die parallelen Streifen und man erhält im polarisationsmikroskopischen Bild eine charakteristische Domänentextur (Abb. 1.21a). Dieser Effekt wurde 1980 von N. A. CLARK und S. T. LAGERWALL beschrieben^[53]. Zur Erklärung nahmen sie an, daß Grenzflächenwechselwirkungen zur Fixierung eines bestimmten Winkels ϑ_0 zwischen dem Direktor und der Substratebene an ihrer Grenzfläche führen^[20, 53]. Desweiteren nahmen sie an, daß $\vartheta_0 \approx 0^\circ$ ist und der Direktor somit bevorzugt parallel zur Substratebene liegt. Von allen möglichen Direktororientierungen einer S_C^* Phase, die durch den Neigungskonus des Direktors (vgl. Kap. 1.2.1) beschrieben werden, sind nur zwei diskrete Orientierungen mit diesen Randbedingungen vereinbar. Diese Orientierungen ergeben sich geometrisch als Schnittlinien der Neigungskonusoberfläche mit der Substratebene und sind in den Abbildungen 1.21 b und c veranschaulicht. Die Substratebene wird in Abb. 1.21 durch die Papierebene repräsentiert.

a:



b:



c:

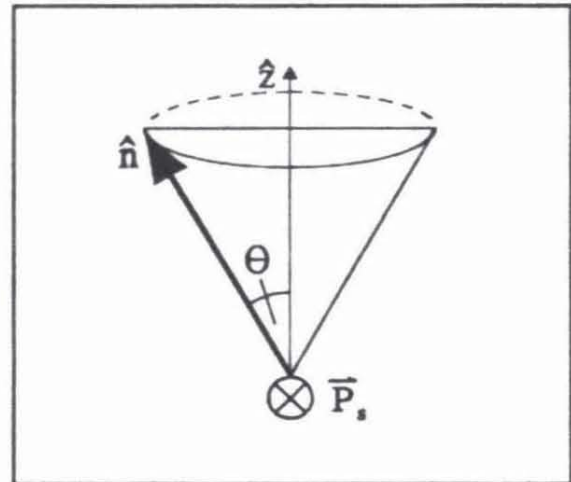


Abb. 1.21: Polarisationsmikroskopische Textur (a) einer S_C^* Phase in einer dünnen Flüssigkristallzelle mit charakteristischen hellen und dunklen Domänen. Die Aufnahme zeigt die S_C^* Phase von MCBDBPE (vgl. Kap. 5.1) in einer $4 \mu\text{m}$ dicken Zelle bei 40°C (10 Skt. entsprechen $60 \mu\text{m}$). In (b) ist die Direktororientierung der dunklen Domänen und in (c) die der hellen Domänen angedeutet. \hat{n} : Direktor, \hat{z} : Schichtnormale, \vec{P}_s : Spontanpolarisation, Θ : Direktorneigungswinkel.

Bei senkrechter Orientierung der smektischen Schichten zur Substratebene ("Bookshelf"-Geometrie) liegt die Schichtnormale \hat{z} in der Papier- bzw. Substratebene. \hat{z} ist gleichzeitig Kegelachse des Direktormeigungskonusses, dessen Oberfläche die Substratebene in zwei Direktororientierungen (Abb. 1.21 b bzw. c) schneidet, die parallel zur Substratebene liegen und den Winkel 2θ miteinander einschließen.

Innerhalb des Flüssigkristalls verlieren die Grenzflächenbedingungen mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche an Bedeutung. In einer dicken Zelle kann sich daher trotz restriktiver Grenzflächenbedingungen im Volumen der Zelle die helicale Überstruktur der S_C^* Phase ausbilden^[20] (Abb. 1.20). In einer dünnen Zelle hingegen dominieren die Grenzflächenwechselwirkungen auch im gesamten Volumen der Zelle. Damit wird die Vielfalt der möglichen Direktororientierungen in der Zelle auf zwei Orientierungen parallel zur Substratebene beschränkt und die Ausbildung der helicalen Überstruktur zugunsten der in Abb. 1.21a gezeigten Domänenstruktur unterdrückt. Aufgrund der unterschiedlichen Direktororientierungen erscheinen die beiden Domänensorten im polarisationsmikroskopischen Bild mit unterschiedlichen Helligkeiten.

Eine Flüssigkristallzelle, in der allein durch Grenzflächenwechselwirkungen die helicale Überstruktur einer ferroelektrischen S_C^* Phase unterdrückt und eine Domänenstruktur mit diskreten Direktororientierungen stabilisiert wird, wird nach CLARK und LAGERWALL als oberflächenstabilisierte ferroelektrische Flüssigkristallzelle (abgekürzt: SSFLC-Zelle; engl.: Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) bezeichnet^[53].

Darüberhinaus erkannten CLARK und LAGERWALL, daß die SSFLC-Struktur einen interessanten elektrooptischen Effekt erlaubt^[53]: Die unterschiedlichen Direktororientierungen in den beiden Domänensorten sind mit entgegengesetzten Richtungen ihrer jeweiligen spontanen Polarisation \vec{P}_s verbunden. Bei der in Abb. 1.21 gezeigten Substanz ist die Kopplungskonstante $P_0 < 0$, so daß in den dunklen Domänen mit der in Abb. 1.21b skizzierten Direktoranordnung die spontane Polarisation senkrecht auf der Substratebene steht und zum Betrachter gerichtet ist (vgl. Abb. 1.21b und Gl. 1.12), während sie in den hellen Domänen entgegengesetzt orientiert ist (Abb. 1.21c). Bei Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes senkrecht zur Substratebene stellt sich die spontane Polarisation in allen Domänen, unabhängig von ihrer jeweiligen Ausgangsorientierung im feldfreien Zustand, parallel zur Feldrichtung, so daß sich je nach Feldpolarität eine einheitlich hell oder dunkel erscheinende Direktororientierung in der gesamten Zelle erzeugen läßt.

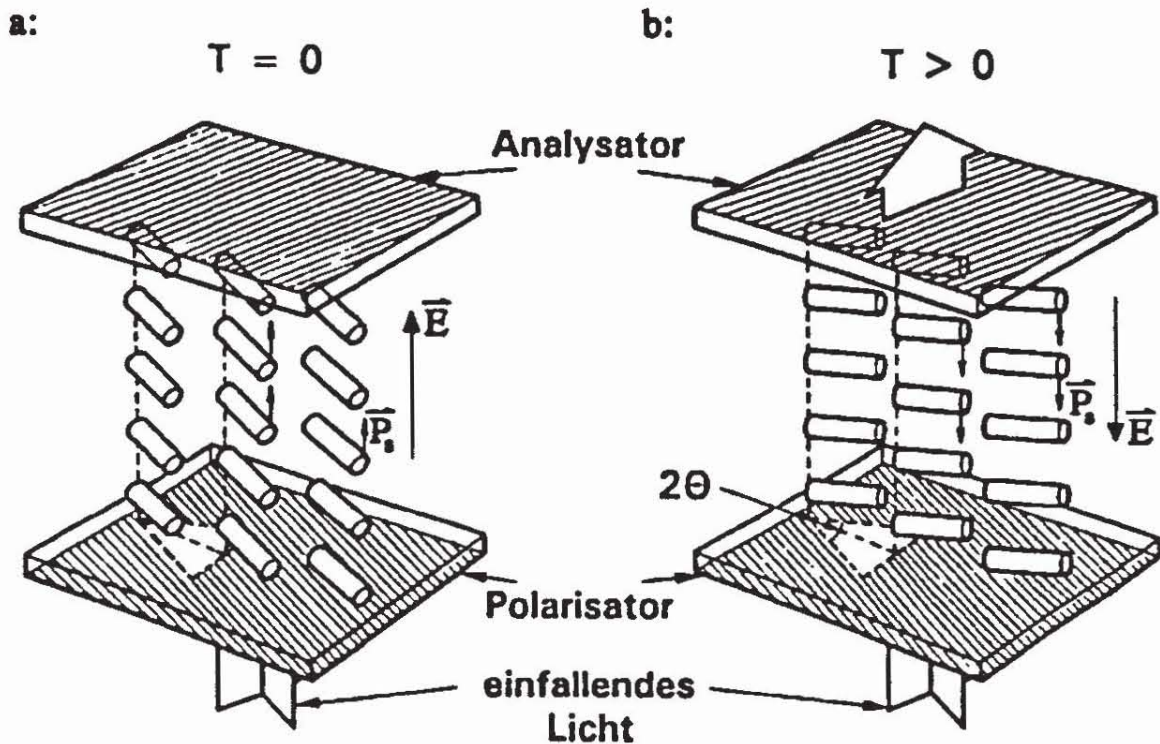


Abb. 1.22: Elektrooptischer Effekt in oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristallzellen in einer Darstellung von HARTMANN^[25]. \vec{P}_s : Spontanpolarisation, \vec{E} : elektrischer Feldvektor, θ : Direktorneigungswinkel. Erläuterung siehe Text.

Der elektrooptische Effekt wird in Abb. 1.22 veranschaulicht. In Abb. 1.22a haben sich alle Moleküllängsachsen bzw. molekularen Direktoren so ausgerichtet, daß sie einerseits parallel zur Substratebene liegen und andererseits die resultierende spontane Polarisation \vec{P}_s parallel zum angelegten elektrischen Feld \vec{E} liegt. Der Polarisator wird so ausgerichtet, daß der Direktor in dieser Konfiguration in der Polarisationsebene des \vec{E} -Vektors des linear polarisierten Lichtes liegt. Damit erscheint dieser Schaltzustand bei gekreuztem Analysator dunkel ($T = 0$; T: Transmission). Wird die Feldrichtung umgepolt (Abb. 1.22b), so orientiert sich die spontane Polarisation erneut parallel zum angelegten Feld. Mit der Umkehr der Polarisationsrichtung ist aber eine Veränderung der Direktororientierung um den Winkel 2θ parallel zur Substratebene verbunden. Bei unveränderter Stellung von Polarisator und Analysator erscheint dieser Schaltzustand hell ($T > 0$). Schaltet man das elektrische Feld ab, so verbleibt die Direktororientierung aufgrund der Stabilisierung durch die Grenzflächen zumindest für längere Zeit in ihrem zuletzt eingenommenen Schaltzustand, was als Speichereffekt ("memory effect") bezeichnet wird.

SSFLC-Zellen zeigen somit einen bistabilen elektrooptischen Effekt, der aufgrund der ferroelektrischen Kopplung mit dem angelegten elektrischen Feld außerordentlich schnell

ist^[53]. In üblichen SSFLC-Zellen werden Schaltzeiten von wenigen μs erreicht. Dieser elektrooptische Effekt bildet die Grundlage technischer Anwendungen von ferroelektrischen Flüssigkristallphasen in schnellen, hochauflösenden Anzeigeelementen oder Bildschirmen^[71, 72].

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß auch dicke ferroelektrische Flüssigkristallzellen mit helicaler Überstruktur einen ähnlichen elektrooptischen Effekt zeigen^[22, 50]. In diesem Fall muß aber vor Erreichen eines einheitlichen Schaltzustandes zunächst die S_C^* Helix durch das elektrische Feld aufgewunden werden. Nach Abschalten des Feldes bildet sich im allgemeinen die Helix zurück. Dadurch ist der elektrooptische Effekt in dicken ferroelektrischen Flüssigkristallzellen wesentlich langsamer und zeigt keine Bistabilität.

1.3.2 Realstruktur von SSFLC-Zellen

CLARK und LAGERWALL erklärten den elektrooptischen Effekt in SSFLC-Zellen unter der Annahme einer senkrechten Schichtorientierung ("Bookshelf"-Geometrie) und einer einheitlichen (uniformen) Direktororientierung parallel zu den Substratflächen^[53]. Ihr Modell erklärt das Prinzip des elektrooptischen Effektes in SSFLC-Zellen und bildet bis heute die Grundlage für viele Abschätzungen und Näherungsbetrachtungen^[21]. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß für eine genauere Beschreibung von Schaltvorgängen in SSFLC-Zellen komplexere Schicht- und Direktorkonfigurationen zugrunde gelegt werden müssen.

a) Schichtstruktur

Durch röntgenographische Untersuchungen an SSFLC-Zellen konnten T. P. RIEKER et al. 1987 zeigen, daß die smektischen Schichten im allgemeinen nicht senkrecht auf der Substratebene stehen, sondern um einen *Schichtneigungswinkel* δ gegenüber der Senkrechten geneigt sind^[73]. Dabei liegt der Schichtneigungswinkel δ in der Größenordnung des Direktorneigungswinkels Θ .

Die Bildung *geneigter Schichtstrukturen* wird wie folgt erklärt^[74]: Betrachtet man eine einzelne Substratgrenzfläche einer SSFLC-Zelle, die mit einer S_A^* Phase ($\Theta = 0^\circ$) gefüllt ist und deren smektische Schichten senkrecht auf der Substratgrenzfläche stehen (Abb. 1.23a), so entspricht die smektische Schichtdicke d_A der S_A^* Phase der Verankerungsperiode (engl.: anchoring length) an der Substratgrenzfläche. Mit dem Auftreten eines Direktorneigungswinkels Θ am Phasenübergang verändert sich die smektische Schichtdicke d_C der S_C^* Phase gemäß (vgl. Abb. 1.23 b,c):

$$d_C = d_A \cos\Theta \quad (1.45)$$

Beim Abkühlen in die S_C^* Phase unter die Phasenübergangstemperatur T_{CA} gibt es prinzipiell zwei Grenzfälle, wie das System auf diese Änderungen reagiert. Bei dem in Abb. 1.23b skizzierten Fall bleibt die senkrechte Schichtorientierung an der Grenzfläche während des Phasenübergangs erhalten. Dabei muß sich sowohl die Verankerungsperiode, als auch die Orientierung der Moleküle bzw. des Direktors relativ zum Substrat ändern. In Abb. 1.23c hingegen bleiben die Verankerungsperiode und die Direktororientierung relativ zum Substrat

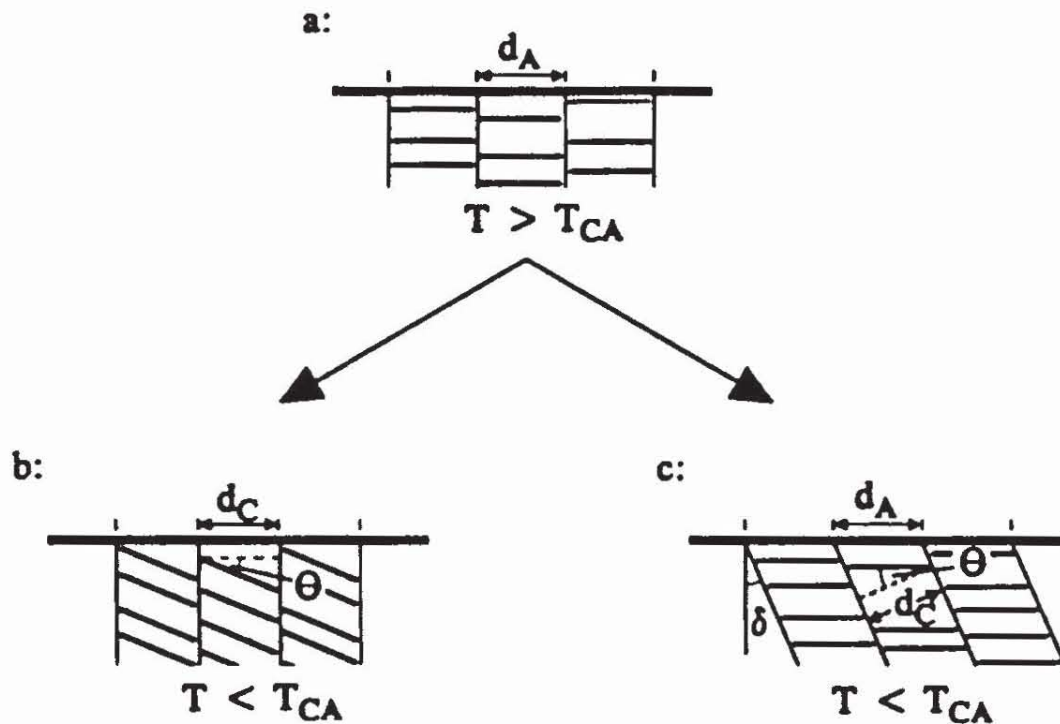


Abb. 1.23: Orientierungsänderungen an einer Substratgrenzfläche beim Phasenübergang $S_A^* \rightarrow S_C^*$. In der S_A^* Phase (a) liegt eine senkrechte Orientierung der smektischen Schichten zur Substratebene vor. Beim Abkühlen in die S_C^* Phase kann diese Schichtorientierung erhalten bleiben (b) oder eine geneigte Schichtstruktur (c) entstehen. T_{CA} : Phasenübergangstemperatur, d_A : Schichtdicke der S_A^* Phase, d_C : Schichtdicke der S_C^* Phase, δ : Schichtneigungswinkel, Θ : Direktorneigungswinkel.

erhalten. Stattdessen ändert sich die Schichtorientierung und es tritt ein Schichtneigungswinkel $\delta = \Theta$ auf. Bei röntgenographischen Untersuchungen von SSFLC-Zellen^[73-76] wurde am Phasenübergang in die S_C^* Phase stets das Auftreten eines Schichtneigungswinkels, also der in Abb. 1.23c skizzierte Fall, gefunden. Wie bei der Helixunterdrückung in dünnen Zellen, zeigt auch diese Beobachtung, daß es eine starke, orientierende Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkristall gibt, die die Molekülorientierung relativ zum Substrat fixiert und ggf. zu Änderungen der Schichtorientierung führt.

Welche Schichtstruktur die gesamte Zelle aufweist, hängt davon ab, wie die beiden Substratgrenzflächen zueinander orientiert sind^[5, 59]. Abb. 1.24a zeigt zwei Substrate deren Oberflächen exakt gleich behandelt sein sollen. Die Symmetrie der Grenzflächenbedingungen wird durch das "F" auf der behandelten Oberfläche symbolisiert. Die beiden Substrate können in paralleler (Abb. 1.24b) oder antiparalleler (Abb. 1.24c) Weise zu einer Zelle kombiniert werden. Bei paralleler Anordnung sind die Grenzflächenbedingungen der beiden Substrate durch eine C_2 -Drehachse parallel zur Substratebene verknüpft und führen mit der

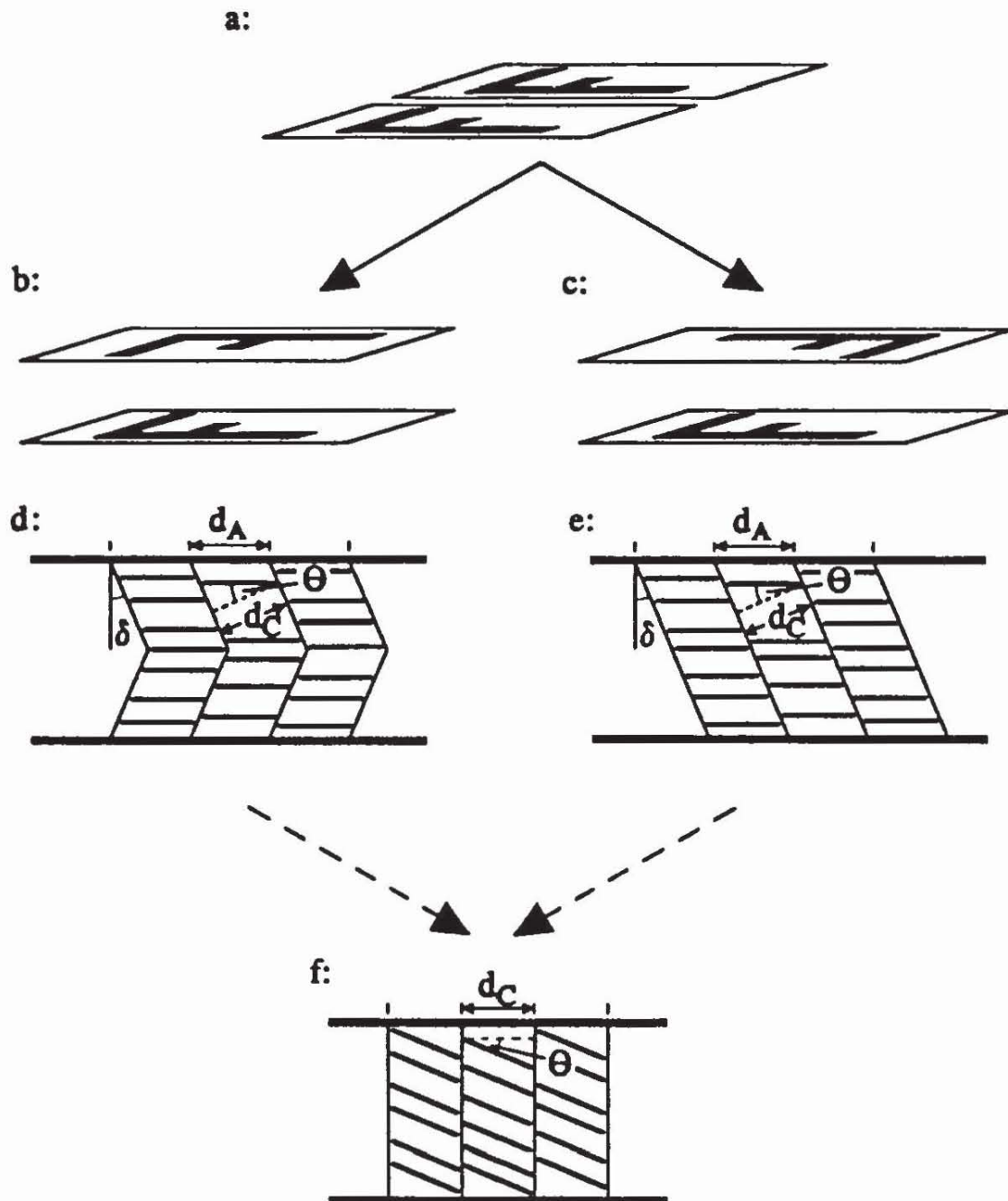


Abb. 1.24: Zusammenhang zwischen der Geometrie einer SSFLC-Zelle und der Schichtkonfiguration der S_C^* Phase. Zwei identische Substrate (a) können in einer parallelen Anordnung (C_2 -Symmetrie) zu einer Zelle kombiniert werden (b), und man erhält eine Chevron-Geometrie der smektischen Schichtanordnung (d). Bei antiparalleler Anordnung (Inversionssymmetrie) der Substrate (c) wird eine planar geneigte Schichtgeometrie (e) erzeugt. Die geneigten Schichtgeometrien (d) und (e) können durch elektrische Hochfeldbehandlung in eine Bookshelf-Geometrie (f) mit senkrechter Schichtorientierung überführt werden. Abkürzungen siehe Abb. 1.23.

in Abb. 1.23c skizzierten Situation zu einer Schichtstruktur der S_C° Phase, bei der sich das Vorzeichen des Schichtneigungswinkels in der Zelle sprunghaft umkehrt (Abb. 1.24d). Eine derartige Schichtstruktur wird als "Chevron"-Geometrie (engl.: chevron geometry) bezeichnet und wurde zuerst von RIEKER et al. röntgenographisch nachgewiesen^[73]. Die Grenzfläche zwischen den Bereichen unterschiedlicher Schichtneigung ist ein planarer Defekt, der als Chevron-Grenzfläche (engl.: chevron interface) bezeichnet wird und in struktureller Hinsicht als lokale Spiegelebene wirkt^[74].

Bei antiparalleler Anordnung (Abb. 1.24c) sind die Grenzflächenbedingungen der beiden Substrate durch ein Inversionszentrum verknüpft. Die Inversionssymmetrie führt in der S_C° Phase zu der in Abb. 1.24e gezeigten Schichtanordnung, die als planar geneigte Schichtgeometrie (engl.: planar layer tilted geometry) bezeichnet wird. In der planar geneigten Schichtgeometrie tritt zumeist keine Bistabilität des Schaltvorgangs auf^[5, 59]. Die meisten Untersuchungen an ferroelektrischen S_C° Phasen wurden daher in SSFLC-Zellen mit Chevron-Geometrie durchgeführt.

In jüngster Zeit wurde von verschiedenen Autoren berichtet, daß geneigte Schichtgeometrien durch sehr starke elektrische Felder irreversibel in eine senkrechte Schichtanordnung (Bookshelf-Geometrie) überführt werden können^[78-81] (vgl. auch diese Arbeit: Kap. 5.4). In einer geneigten Schichtgeometrie kann sich die spontane Polarisation \vec{P}_s der S_C° Phase nie vollständig parallel zu einem elektrischen Feld, das senkrecht zur Substratebene angelegt wird, ausrichten, da \vec{P}_s stets parallel zur smektischen Schichtebene verläuft. Das resultierende Drehmoment kann dann in einem sehr starken Feld zu einer senkrechten Schichtorientierung führen, bei der \vec{P}_s parallel zu \vec{E} steht und letztendlich auch die Verankerungsperiode an den Substratgrenzflächen irreversibel verändert wird. Allerdings muß man davon ausgehen, daß die Chevron-Grenzfläche in einer Bookshelf-Geometrie, die durch elektrische Hochfeldbehandlung aus einer Chevron-Geometrie erzeugt wurde, als planarer Defekt und lokale Spiegelebene erhalten bleibt^[82].

b) Direktorkonfiguration

Im Jahre 1986 zeigten H. TAKEZOE et al.^[83, 84], daß zahlreiche Schaltphänomene erklärt werden können, wenn man annimmt, daß die Grenzflächenwechselwirkungen nicht generell die zwei parallelen Orientierungen des Direktors zum Substrat begünstigen, sondern daß an einer Grenzfläche nur ein bestimmter Winkel des Direktors zum Substrat stabilisiert wird.

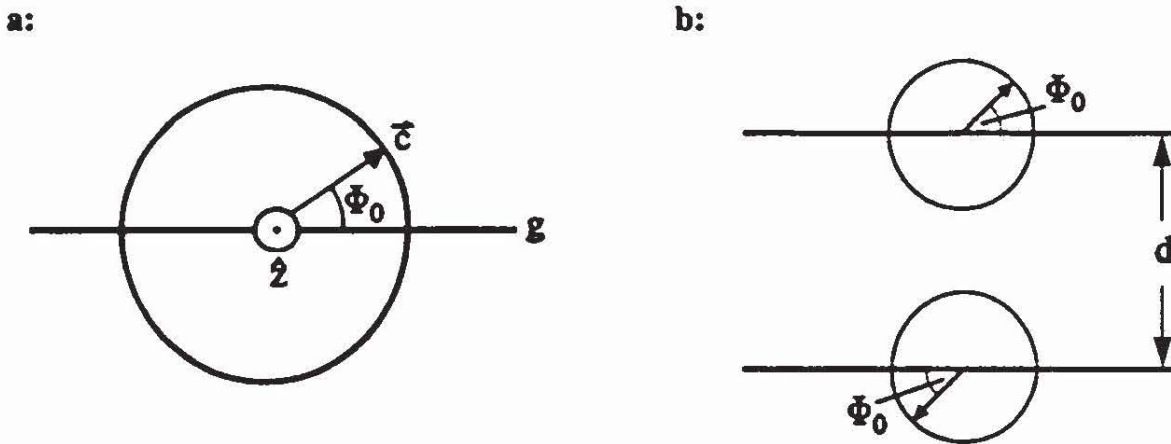


Abb. 1.25: Direktorgrenzflächenwinkel und nichtuniforme Direktorkonfigurationen. Blickt man entlang der smektischen Schichtnormale \hat{z} , so schließt die Projektion \bar{c} des Direktors auf die Schichtebene mit der Schnittlinie zwischen Substratebene g und Schichtebene einen festen Winkel Φ_0 ein, der als Direktorgrenzflächenwinkel (pre-tilt) bezeichnet wird (a). Kombiniert man zwei identische Substrate in paralleler Anordnung (C_2 -Symmetrie) zu einer SSFLC-Zelle, so weist der Direktor an den beiden Substraten in entgegengesetzte Richtungen (b). Hierdurch werden nichtuniforme Direktorkonfigurationen entlang der Zeldicke d induziert.

Dieser Direktorgrenzflächenwinkel Φ_0 wurde von TAKEZOE et al. als "pre-tilt" bezeichnet und als Azimutwinkel des Direktors an der Substratoberfläche eingeführt (Abb. 1.25a). Werden zwei gleichartige Substrate, die den gleichen Direktorgrenzflächenwinkel erzeugen, in paralleler Weise zu einer Zelle kombiniert (vgl. Abb. 1.24b), so weist der Direktor der S_C^* Phase an der oberen und der unteren Substratgrenzfläche in *entgegengesetzte* Richtungen (Abb. 1.25b). Damit ist - zumindest ohne ein angelegtes elektrisches Feld - eine einheitliche, uniforme Ausrichtung des Direktors in der Zelle, wie sie von CLARK und LAGERWALL angenommen wurde^[53], nicht mehr möglich. Stattdessen findet man verschiedene nicht-uniforme Direktorkonfigurationen, in denen sich die Direktororientierung, den Randbedingungen entsprechend, kontinuierlich von der oberen zur unteren Substratgrenzfläche ändert. Es liegt somit eine elastische Deformation des Direktorfeldes vor, die durch die Grenzflächenanbindungen induziert wird. Gemäß Kap. 1.2.7 handelt es sich um eine reine Querbiegung (splay-deformation). Die nichtuniformen Direktorkonfigurationen werden daher in der englischsprachigen Literatur als "splayed states" bezeichnet.

Verschiedene nichtuniforme Direktorkonfigurationen und ihre Bedeutung für den elektrooptischen Schaltvorgang werden von J. E. MACLENNAN et al.^[85-88] anhand von Experimenten und Simulationen beschrieben und diskutiert. Die experimentelle und theoretische Analyse nichtuniformer Direktorzustände in SSFLC-Zellen ist zur Zeit keineswegs abschließend geklärt und stellt ein aktuelles Feld der FLC-Forschung dar. Ein

Verständnis dieser Direktorzustände ist auch von großer technischer Bedeutung, da sie die optischen Eigenschaften von FLC-Anzeigeelementen wesentlich beeinflussen.

Uniforme und nichtuniforme Direktorkonfigurationen einer SSFLC-Zelle können polarisationsmikroskopisch auf einfache Weise unterschieden werden^[21, 86]: Eine uniforme Direktorkonfiguration weist eine räumlich (weitestgehend) konstante Anordnung ihrer optischen Achsen auf. Sie verhält sich daher wie eine doppelbrechende Kristallschicht und kann zwischen gekreuzten Polarisatoren bei jeder Lichtwellenlänge stets in eine Dunkelstellung gebracht werden. Eine nichtuniforme Direktorkonfiguration hingegen weist eine kontinuierliche Veränderung der Lage ihrer optischen Achsen entlang des Lichtweges auf. Ähnlich wie bei der REUSchen Glimmersäule^[89] oder der cholesterischen Phase^[90] können daher zirkular polarisierte Komponenten des einfallenden Lichtes die Zelle passieren ("waveguiding effects"), vorausgesetzt, die Länge der nichtuniformen Bereiche ist größer oder gleich der verwendeten Lichtwellenlänge (MAUGUIN'sche Grenzbedingung^[86]). Daher kann eine nichtuniforme Direktorkonfiguration im Unterschied zur uniformen Konfiguration zwischen gekreuzten Polarisatoren nicht in Dunkelstellung gebracht werden.

Legt man an eine SSFLC-Zelle, die im feldfreien Zustand eine nichtuniforme Direktorkonfiguration aufweist, ein ausreichend starkes elektrisches Feld an, so geht die nichtuniforme in eine optisch uniform erscheinende Direktorkonfiguration über^[86], da sich die spontane Polarisation in weiten Bereichen der Zelle parallel zum elektrischen Feld ausrichtet und damit in diesen Bereichen auch eine einheitliche Orientierung der molekularen Direktoren erzeugt wird. Ein hierauf basierendes dynamisches Modell des Schaltvorgangs in SSFLC-Zellen wird in der vorliegenden Arbeit vorgestellt.

2 Zielvorstellungen und Aufbau der vorliegenden Arbeit

Der elektrooptische Schaltvorgang ferroelektrischer S_C^* Phasen in definierten Zellgeometrien ist seit 1980 bekannt^[53]. Die verschiedenen Wechselwirkungen innerhalb der S_C^* Phase sowie zwischen S_C^* Phase und elektrischem Feld lassen sich - zumindest phänomenologisch - beschreiben (vgl. Kap. 1.2). Dennoch gibt es bis heute kein anwendbares Modell, das die Optik des Schaltvorgangs quantitativ beschreibt.

MACLENNAN^[85-88] hat ein Modell vorgeschlagen, das *nichtuniforme* Direktorkonfigurationen und ihre Dynamik bei schwacher Spontanpolarisation und dominierenden elastischen Wechselwirkungen simuliert. Das äußerst aufwendige Modell wurde bislang nur in *statischen* Experimenten überprüft. Dynamische Modelle, die den Verlauf des Polarisationsumkehrstromes und damit ein differentielles Abbild des Schaltvorgangs beschreiben [92, 93], versagen in Bezug auf die Elektrooptik dieser Systeme^[93].

Generelle Zielvorstellung der vorliegenden Arbeit ist es, eine experimentell überprüfbare, quantitative Beschreibung der Dynamik *optisch uniformer* Schaltvorgänge der S_C^* Phase in SSFLC-Zellen zu finden und durch Vergleich mit geeigneten Experimenten zu klären, ob die bisherigen mechanistischen Vorstellungen zum Schaltvorgang für eine quantitative Beschreibung ausreichen oder um qualitativ neue Aspekte ergänzt werden müssen. Im Hinblick auf diese Zielvorstellungen sind folgende Problemkreise zu bearbeiten:

1. *Aufbau eines elektrooptischen Meßplatzes zur Durchführung elektrooptischer Experimente an ferroelektrischen Flüssigkristallzellen (s. Kapitel 3).*
2. *Entwicklung eines geeigneten experimentellen Verfahrens, das über eine reine Charakterisierung des Schaltvorgangs (Kontrast, Schaltzeiten etc.) hinaus, Aussagen über den Verlauf und den Mechanismus des Schaltvorgangs erlaubt (s. Kapitel 3).*
3. *Entwicklung eines dynamischen Modells des elektrooptischen Schaltvorgangs. Das Modell soll die in der Einführung dargelegten Vorstellungen berücksichtigen und, z. B. über ein Simulationsverfahren, eine quantitative Beschreibung des elektrooptischen Verhaltens liefern (s. Kapitel 4).*

4. *Überprüfung und Anwendung des Modells an einem niedermolekularen System.* Durch geeignete Vergleiche zwischen Modell und Experiment soll insbesondere die Frage geklärt werden, ob die bisher entwickelten mechanistischen Vorstellungen zum Schaltvorgang ausreichend sind, oder ob weitere, qualitativ neue Aspekte für eine realistische Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Diese sollen ggf. aufgeklärt und in geeigneter Weise in das Modell integriert werden (s. Kapitel 5).

5. *Untersuchungen an einem polymeren System.* Hierbei steht die Frage im Vordergrund, ob der elektrooptische Schaltvorgang in der ferroelektrischen S_C^* Phase eines Seitengruppenpolymeren durch polymerspezifische Effekte beeinflusst wird. Diese sollen ggf. erklärt und modelliert werden (s. Kapitel 6).

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein in dieser Form bislang unbekannter, außerordentlich starker elektroakustischer Effekt in SSFLC-Zellen gefunden. Dieser wird in Kapitel 7 charakterisiert.

3 Experimentelle Verfahren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Meßverfahren entwickelt, mit dem die Trajektorie, die der Direktor einer S_C^* Phase während eines feldinduzierten Schaltvorgangs im Raum beschreibt, durch elektrooptische Messungen bestimmt werden kann. Die physikalischen Grundlagen, der Meßaufbau und die Anwendung dieses Verfahrens werden in Kap. 3.1 dargestellt. Desweiteren wurden Bestimmungen des Direktorneigungswinkels und der spontanen Polarisation nach Standardverfahren durchgeführt, die in Kap. 3.2 skizziert werden.

3.1 Optisches Verfahren zur Bestimmung von Direktortrajektorien

3.1.1 Optische Grundlagen

Die polarisationsoptischen Eigenschaften von Flüssigkristallen lassen sich auf die Kristalloptik zurückführen. Die Polarisationsoptik von Flüssigkristallzellen mit einheitlich orientierter optischer Achse läßt sich anhand der Interferenzen von linear polarisiertem Licht an Kristallplatten^[89, 91] wie folgt beschreiben:

Trifft ein linear polarisierter Lichtstrahl auf einen Kristall, so wird er in zwei, senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen mit unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit aufgespalten. Die entsprechende Geometrie für senkrechte Inzidenz ist in Abb. 3.1 dargestellt: Der Kristall sei optisch uniaxial, elektrisch nichtleitend, unmagnetisch ($\mu_r = 1$) und bei der betrachteten Lichtwellenlänge nicht absorbierend. Die Ausbreitungsrichtung z' des Lichtstrahls steht senkrecht auf der Kristallplattenebene. Die Schwingungsrichtung des Lichtstrahls* ist gemäß der Schwingungsrichtung des Polarisators P linear polarisiert. \hat{n} sei

*Aus historischen Gründen beziehen sich die Begriffe Polarisationsebene bzw. -richtung eines Lichtstrahls auf den magnetischen Feldvektor des Lichtes. BORN schlug daher vor, für die Polarisationsrichtung und die Polarisationsebene des elektrischen Feldvektors die Begriffe "Schwingungsrichtung" und "Schwingungsebene" eines Lichtstrahls zu verwenden^[91]. Diese Definition wird im folgenden benutzt.

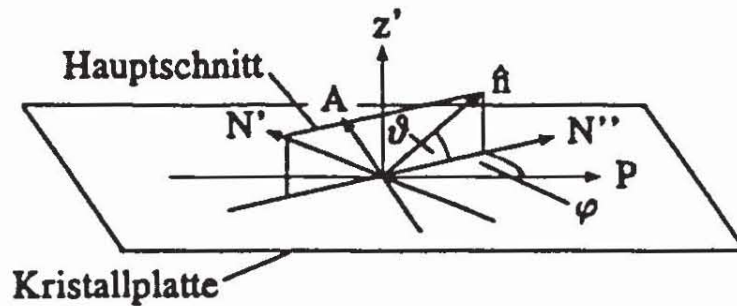


Abb. 3.1: Aufspaltung eines linear polarisierten Lichtstrahls mit Schwingungsrichtung P und Ausbreitungsrichtung z' an einer Kristallplatte bei senkrechter Inzidenz. \hat{n} : optische Achse, ϑ : Inklinationswinkel, φ : Projektionswinkel, N' : Schwingungsrichtung des ordentlichen Strahls, N'' : Schwingungsrichtung des außerordentlichen Strahls, A : Schwingungsrichtung des Analysators.

die optische Achse der Kristallplatte, die zur Kristallplattenebene um einen Inklinationswinkel ϑ geneigt ist, und deren Projektion auf die Kristallplattenebene mit der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts den Projektionswinkel φ einschließt. Bei Eintritt in die Kristallplatte wird der Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die als ordentlicher bzw. außerordentlicher Strahl bezeichnet werden. Die Schwingungsrichtung N' des ordentlichen Strahls liegt senkrecht zum Hauptschnitt* (z', \hat{n} -Ebene, vgl. Abb. 3.1) des einfallenden Strahles, während die Schwingungsrichtung des außerordentlichen Strahls N'' parallel zum Hauptschnitt und senkrecht zu z' liegt (vgl. Abb. 3.1). N'' ist gleichzeitig die Projektion der optischen Achse \hat{n} auf die Kristallplattenebene und schließt mit P den Projektionswinkel φ ein.

Die Transmission der Kristallplatte bei Betrachtung durch einen gekreuzt zum Polarisator stehenden Analysator A (Abb. 3.1) hängt von der Richtung der optischen Achse \hat{n} bzw. den Winkeln φ und ϑ ab. Der elektrische Feldvektor E_P des einfallenden linear polarisierten Lichtstrahls werde durch die Gleichung:

$$E_P = E_0 \exp(i\omega t) \quad (3.1)$$

beschrieben. Darin ist E_0 die Amplitude, t die Zeit und ω die Kreisfrequenz des Lichtes. Bei Eintritt in den Kristall wird E_P , in Abhängigkeit vom Projektionswinkel φ , in den ordent-

*Hauptschnitt eines Kristalls ist jede Ebene, die eine optische Achse des Kristalls enthält. Hauptschnitt eines Strahls ist die Ebene, die sowohl eine optische Achse, als auch das Einfallslot des Lichtstrahls enthält^[89].

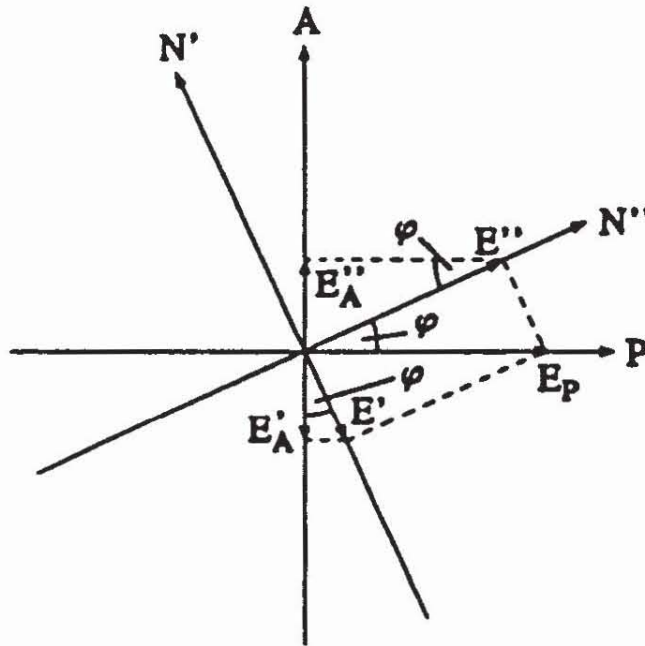


Abb. 3.2: Skizze zur Herleitung der Transmission einer Kristallplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren. Erläuterungen s. Text.

lichen Strahl mit dem elektrischen Feldvektor

$$E' = -E_P \sin\varphi = -E_0 \sin\varphi \exp(i\omega t) \quad (3.2a)$$

und den außerordentlichen Strahl mit

$$E'' = E_P \cos\varphi = E_0 \cos\varphi \exp(i\omega t) \quad (3.2b)$$

aufgespalten (s. Abb. 3.2). Ordentlicher und außerordentlicher Strahl durchlaufen den Kristall mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Beim Austritt aus dem Kristall tritt daher zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl ein Phasenwinkel δ auf:

$$E' = -E_0 \sin\varphi \exp(i\omega t) \quad (3.3a)$$

$$E'' = E_0 \cos\varphi \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (3.3b)$$

Der gekreuzt stehende Analysator (s. Abb. 3.2) läßt hiervon die Anteile

$$E'_A = -E_0 \sin\varphi \cos\varphi \exp(i\omega t) = -\frac{1}{2} E_0 \sin(2\varphi) \exp(i\omega t) \quad (3.4a)$$

$$E''_A = E_0 \cos\varphi \sin\varphi \exp[i(\omega t - \delta)] = \frac{1}{2} E_0 \sin(2\varphi) \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (3.4b)$$

passieren und man erhält für den resultierenden elektrischen Feldvektor hinter dem Analysator:

$$E_A = E'_A + E''_A = -\frac{1}{2} E_0 \sin(2\varphi) \exp(i\omega t) [1 - \exp(-i\delta)] \quad (3.5)$$

Die entsprechende Lichtintensität erhält man durch Multiplikation mit der konjugiert komplexen Amplitude E_A^* :

$$\begin{aligned} I_A = E_A E_A^* &= \frac{1}{4} E_0^2 \sin^2(2\varphi) [1 - \exp(-i\delta)] [1 - \exp(+i\delta)] \\ &= \frac{1}{2} E_0^2 \sin^2(2\varphi) (1 - \cos\delta) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Mit dem Additionstheorem $\cos\delta = 1 - 2\sin^2\delta/2$ ergibt sich schließlich:

$$I_A = E_0^2 \sin^2(2\varphi) \sin^2\frac{\delta}{2} \quad (3.7)$$

Für die Transmission T der Zelle resultiert mit der einfallenden Lichtintensität $I_0 = E_p E_p^* = E_0^2$:

$$T = \frac{I_A}{I_0} = \sin^2(2\varphi) \sin^2\frac{\delta}{2} \quad (3.8)$$

Die relative Zeitdifferenz Δt mit der der ordentliche und der außerordentliche Strahl die Kristallplatte der Dicke d durchlaufen, hängt von der Differenz der Ausbreitungsgeschwindigkeiten c' und c'' des ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahls ab:

$$\Delta t = \frac{d}{c'' - c'} \quad (3.9)$$

Mit der Periodendauer T ergibt sich ein relativer Phasenwinkel:

$$\delta = 2\pi \frac{\Delta t}{T} \quad (3.10)$$

Berücksichtigt man $T = \lambda_0 / c_0$ (λ_0 : Wellenlänge des Lichtes, c_0 : Vakuumlichtgeschwindigkeit) und führt die Brechungsindices $n' = c_0/c'$ des ordentlichen und $n'' = c_0/c''$ des außerordentlichen Strahls ein, so erhält man aus Gln. 3.9 und 3.10:

$$\delta = \frac{2\pi d(n'' - n')}{\lambda_0} \quad (3.11)$$

Der Brechungsindex des ordentlichen Strahls n' ist unabhängig von der Ausbreitungsrichtung bzw. der Lage der optischen Achse konstant:

$$n' = n_o \quad (\text{für alle } \varphi, \vartheta) \quad (3.12)$$

n_o wird als ordentlicher Brechungsindex bezeichnet. Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls n'' hingegen hängt bei einem uniaxialen Kristall vom Inklinationswinkel ϑ ab. Bei Lichtausbreitung parallel zur optischen Achse ($z' \parallel \hat{n}$, $\vartheta = 90^\circ$, vgl. Abb. 3.1) ist

$$n'' = n_o \quad (\vartheta = 90^\circ) \quad (3.13)$$

während bei Ausbreitung senkrecht zur optischen Achse ($\hat{n} \perp z'$, $\vartheta = 0^\circ$, vgl. Abb. 3.1) n'' extremal wird. Der Extremwert von n'' wird als außerordentlicher Brechungsindex n_e bezeichnet:

$$n'' = n_e \quad (\vartheta = 0^\circ) \quad (3.14)$$

Die Größe $\Delta n = n_e - n_o$ heißt Doppelbrechung des Kristalls.

Trägt man alle möglichen Werte von n'' in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung im Raum auf, so erhält man für einen uniaxialen Kristall ein rotationssymmetrisches Ellipsoid mit einer Halbachse der Länge n_e und zwei Halbachsen der Länge n_o . Dieses Ellipsoid wird als Indexellipsoid bezeichnet. Da n' für jede Ausbreitungsrichtung stets gleich n_o ist, bilden die n' -Werte eine Kugel mit dem Radius n_o . Schneidet man das n'' -Ellipsoid und die n' -Kugel mit dem Hauptschnitt des Einfallsstrahls, so erhält man als Schnittfiguren eine Ellipse und einen Kreis, die sich in Richtung der optischen Achse \hat{n} berühren (Abb. 3.3). Setzt man $n_e > n_o$ voraus (optisch positiver Kristall), so ist die lange Halbachse der Ellipse mit Länge n_e um den Inklinationswinkel ϑ gegenüber der Lichtausbreitungsrichtung z'

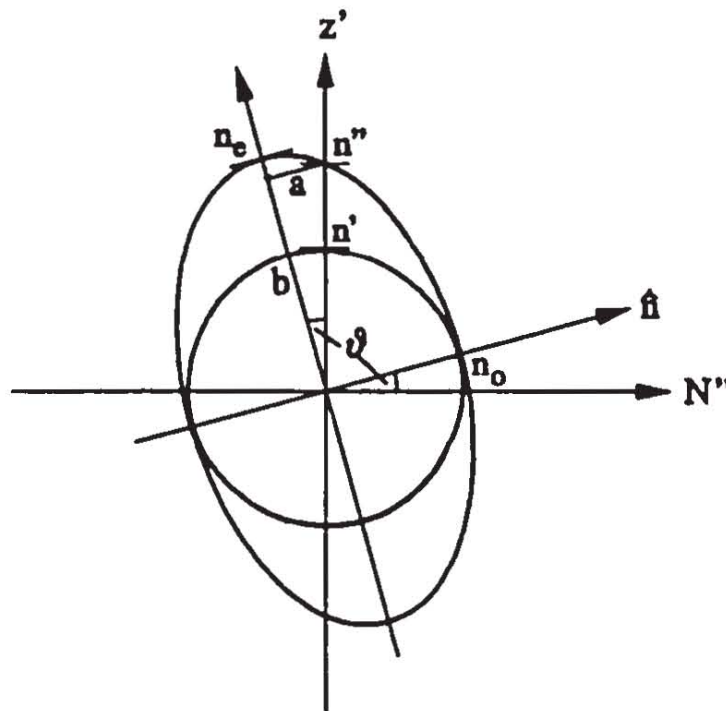


Abb. 3.3: Schnitt des Indexellipsoids eines optisch positiven uniaxialen Kristalls mit dem Hauptschnitt des Einfallstrahls. \hat{n} : optische Achse; z' : Ausbreitungsrichtung des Einfallstrahls; N'' : Schwingungsrichtung des außerordentlichen Strahls; ϑ : Inklinationswinkel; n_o : ordentlicher Brechungsindex; n_e : außerordentlicher Brechungsindex; n' : Brechungsindex des ordentlichen Strahls; n'' : Brechungsindex des außerordentlichen Strahls; a , b : Projektionen von n'' auf die kurze bzw. lange Halbachse der Ellipse; Erläuterungen s. Text.

gekippt. Den Brechungsindex n'' erhält man als Entfernung des Schnittpunktes zwischen der Ellipse und z' zum Ursprung. Bei beliebigen Inklinationswinkeln ϑ ergibt sich geometrisch aus Abb. 3.3:

$$\frac{a^2}{n_o^2} + \frac{b^2}{n_e^2} = 1 \quad (3.15)$$

und

$$a = b \tan \vartheta \quad (3.16)$$

mit $n''^2 = a^2 + b^2$ erhält man

$$n'' = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \vartheta + n_e^2 \sin^2 \vartheta}} \quad (3.17)$$

und die effektive Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}} = n'' - n'$:

$$\Delta n_{\text{eff}} = n_o \left[\frac{n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \vartheta + n_e^2 \sin^2 \vartheta}} - 1 \right] \quad (3.18)$$

Aus der effektiven Doppelbrechung läßt sich nach Gl. 3.11 die Phasendifferenz δ und nach Gl. 3.8 die Transmission berechnen.

3.1.2 Bestimmung von Direktortrajektorien

Bei Einführung eines geeigneten Laborkoordinatensystems lassen sich die Gln. 3.8, 3.11 und 3.18 auf Flüssigkristallzellen mit uniformer Direktororientierung anwenden. Der Kristallplattenebene entspricht die Substratebenen der Flüssigkristallzelle. Das *orthogonale Laborkoordinatensystem* x' , y' , z' (Abb. 3.4) wird durch die Ausbreitungsrichtung z' des Lichtes und die Substratebene (x' , y' -Ebene) definiert. Innerhalb der Substratebene wird die y' -Achse parallel zu den Schnittlinien der smektischen Schichten mit der Substratebene gewählt (vgl. Abb. 3.4). Hierdurch ergibt sich eine einfache Verknüpfung mit dem S_C -Koordinatensystem (s. Kap. 4.1). Die aus der Orthogonalität resultierende x' -Achse liegt parallel zur Projektion der smektischen Schichtnormalen \hat{n} in die Substratebene. Optische Achse der Flüssigkristallzelle ist der Direktor \hat{n} , der mit der Substratebene den Inklinationswinkel ϑ_s einschließt. Der Projektionswinkel φ wird zweckmäßigerweise in zwei Anteile aufgespalten:

$$\varphi = \varphi_s + \varphi_0 \quad (3.19)$$

φ_0 ist der Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts und der x' -Achse (Projektionsrichtung der smektischen Schichtnormalen auf die Substratebene) und φ_s

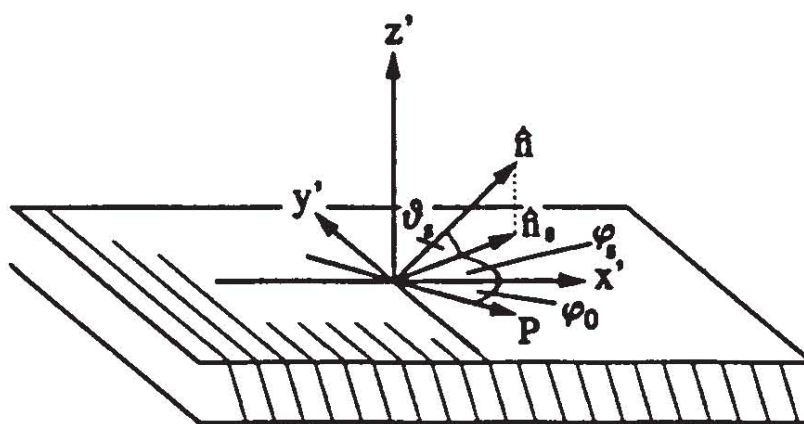


Abb. 3.4: Laborkoordinatensystem x' , y' , z' zur Beschreibung der Direktororientierung in Flüssigkristallzellen. \hat{n} : Direktor (optische Achse), \hat{n}_s : Projektion von \hat{n} in die Substratebene, ϑ_s : Inklinationswinkel des Direktors, φ_s : Projektionswinkel des Direktors, φ_0 : Zellorientierungswinkel (Winkel zwischen der Schwingungsrichtung P des Lichts und der x' -Achse der Zelle).

der Winkel zwischen x' und der Direktorprojektion \hat{n}_s . φ_0 beschreibt somit die *Orientierung der Zelle* zur Schwingungsrichtung des Lichts, während sich φ_s auf die *Orientierung des Direktors* innerhalb der Zelle bezieht. Ändert sich die Direktororientierung während eines Schaltvorgangs, so ändert sich φ_s bei konstantem φ_0 .

Die Darstellung der optischen Grundlagen in Kap. 3.1.1 bezieht sich auf optisch uniaxiale Systeme. Entsprechend ihrer C_{2h} bzw. C_2 Symmetrie sind aber sowohl die S_C als auch die S_C^* Phase grundsätzlich optisch biaxial (vgl. [89, 91]). Messungen der drei Hauptbrechungsindices in diesen Phasen zeigen jedoch, daß ihre Biaxialität außerordentlich klein ist. Die S_C und S_C^* Phase kann daher in guter Näherung als optisch uniaxiale Phase mit $n_\alpha \approx n_\beta \approx n_o$ und $n_\gamma = n_e$ beschrieben werden. Mit den Gln. 3.8, 3.11, 3.18 und 3.19 erhält man für die Transmission der Zelle zwischen gekreuzten Polarisatoren in uniaxialer Näherung:

$$T = \sin^2[2(\varphi_s + \varphi_0)] \sin^2 \frac{\pi d \Delta n_{eff}}{\lambda_0} \quad (3.20a)$$

mit

$$\Delta n_{eff} = n_o \left(\frac{n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \vartheta_s + n_e^2 \sin^2 \vartheta_s}} - 1 \right) \quad (3.20b)$$

Die Transmission der Zelle setzt sich somit multiplikativ aus einem Projektionsterm $\sin^2[2(\varphi_s + \varphi_0)]$, der bei gegebener Zellorientierung φ_0 nur vom Projektionswinkel φ_s abhängt, und einem Retardationsterm $\sin^2(\pi d \Delta n_{eff} / \lambda_0)$, der mit Gl. 3.20b vom Inklinationswinkel ϑ_s abhängt, zusammen.

Ein elektrooptischer Schaltvorgang ändert die Direktororientierung in der Zelle. Die mit dem Schaltvorgang verbundenen Transmissionsänderungen können sowohl durch Änderungen des Projektionstermes, als auch durch Änderungen des Retardationstermes verursacht werden. Um eine Orientierungsänderung des Direktors im Raum, d. h. die Funktionen $\vartheta_s(t)$, $\varphi_s(t)$, zu messen, müssen der Einfluß des Projektions- und des Retardationstermes voneinander separiert werden. Diese Separation wurde wie folgt erreicht:

An die Zelle wird ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld $E(t)$, das Schaltvorgänge induziert, angelegt und die Transmissionsantwort der Zelle $T_1(t)$ bei einer bestimmten

Zellorientierung φ_0 gemessen. Die Transmissionskurve $T_1(t)$ wird, entsprechend Gl. 3.20a, durch die Gleichung

$$T_1(t) = \sin^2[2(\varphi_s(t) + \varphi_0)] \sin^2 \frac{\pi d \Delta n_{eff}(t)}{\lambda_0} \quad (3.21)$$

beschrieben. Danach wird die Zelle um 45° um die z' -Achse gedreht. Dadurch wird φ_0 zu $\varphi_0 + 45^\circ$. Dann wird abermals das Feld $E(t)$ angelegt und die Transmissionsantwort $T_2(t)$ gemessen. Wegen $\varphi_0 \rightarrow \varphi_0 + 45^\circ$ gehorcht $T_2(t)$ der Gleichung:

$$T_2(t) = \cos^2[2(\varphi_s(t) + \varphi_0)] \sin^2 \frac{\pi d \Delta n_{eff}(t)}{\lambda_0} \quad (3.22)$$

Das Verhältnis der Transmissionskurven hängt nur noch vom Projektionswinkel φ_s ab

$$\frac{T_1(t)}{T_2(t)} = \tan^2[2(\varphi_s(t) + \varphi_0)] \quad (3.23)$$

und liefert den Projektionswinkel φ_s als Funktion der Zeit:

$$\varphi_s(t) = \frac{1}{2} \arctan \sqrt{T_1(t) / T_2(t)} - \varphi_0 \quad (3.24)$$

Die Summe der beiden Transmissionskurven liefert den Retardationsterm:

$$T_1(t) + T_2(t) = \sin^2 \frac{\pi d \Delta n_{eff}}{\lambda_0} \quad (3.25)$$

Hieraus erhält man die effektive Doppelbrechung als Funktion der Zeit:

$$\Delta n_{eff}(t) = \frac{\lambda_0}{\pi d} \arcsin \sqrt{T_1(t) + T_2(t)} \quad (3.26)$$

Bei optisch uniaxial beschreibbaren Systemen hängt Δn_{eff} nur vom Inklinationwinkel ϑ_s ab, und man erhält mit Gl. 3.20b den zeitlichen Verlauf von ϑ_s :

$$|\vartheta_s(t)| = \arcsin \left[\frac{\frac{n_e^2}{(1 + \Delta n_{eff}(t)/n_o)^2} - n_o^2}{n_e^2 - n_o^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.27)$$

Da der Inklinationswinkel ϑ_s nach Gl. 3.20b die effektive Doppelbrechung quadratisch beeinflusst, können positive und negative Inklinationswinkel optisch nicht unterschieden werden. Man erhält daher aus optischen Messungen nur den Betrag des Inklinationswinkels gemäß Gl. 3.27. Wenn im folgenden vom Inklinationswinkel gesprochen wird, so ist stets der Betrag desselben gemeint, auch wenn dies nicht explizit vermerkt wird.

Mit Hilfe der Gln. 3.24, 3.26 und 3.27 ist es also möglich, den räumlichen und zeitlichen Verlauf einer Direktorumorientierung während eines Schaltvorganges mit Hilfe der Funktionen $\varphi_s(t)$ und $\vartheta_s(t)$ zu erfassen. Für eine quantitative Auswertung der Gl. 3.26 und 3.27 ist aber eine genaue Kenntnis der Brechungsindices n_o und n_e sowie der Zelldicke d erforderlich. Ein sehr genaues, interferometrisches Verfahren zur Zelldickenbestimmung ist in Anhang I beschrieben. Eine präzise refraktometrische Bestimmung der Brechungsindices stößt aber häufig auf beträchtliche Schwierigkeiten, da für diese Messungen erhebliche Substanzmengen und eine ausgezeichnete planare Orientierung der smektischen Phase im Refraktometer erforderlich sind.

Bei Schaltvorgängen in S_C^* Phasen werden nur relativ kleine Inklinationswinkel ($0 \leq \vartheta_s \leq 20^\circ$) durchlaufen. Ferner ist auch die Doppelbrechung der S_C^* Phasen üblicherweise mit $0.05 \leq \Delta n \leq 0.15$ relativ klein. Unter diesen Voraussetzungen kann Gl. 3.20b durch die Gleichung:

$$\Delta n_{eff} = (n_e - n_o) \cos^2 \vartheta_s = \Delta n \cos^2 \vartheta_s \quad (3.28)$$

approximiert werden (s. Anhang II). Abb. 3.5 vergleicht die Ergebnisse von Gl. 3.20b und der Näherungsgleichung für typische Brechungsindices von S_C^* Phasen. Im betrachteten Bereich ($0 \leq \vartheta_s \leq 20^\circ$) sind die Abweichungen sehr klein. Wird z.B. aus der Transmissionssumme zu einem bestimmten Zeitpunkt experimentell eine effektive Doppelbrechung von 0.11 ermittelt, so liefert Gl. 3.20b einen Inklinationswinkel von 15.9° , während die Näherungsgleichung (3.28) einen Wert von 16.8° liefert. Der relative Fehler beträgt ca. 5%. Es läßt sich abschätzen, daß dieser Fehler nicht größer ist als die Fehler, die durch die

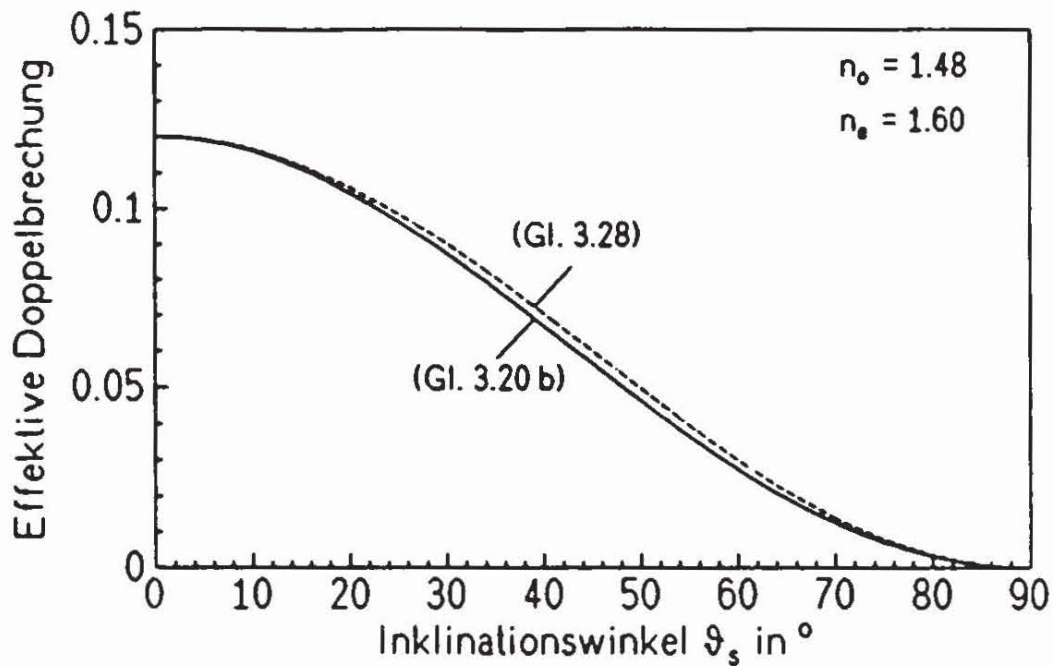


Abb. 3.5: Abhängigkeit der effektiven Doppelbrechung Δn_{eff} vom Inklinationswinkel ϑ_s , berechnet nach Gl. 3.20b und der Näherung Gl. 3.28 für typische Brechungsindices einer S_C^* Phase.

Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Zelldicke und der Hauptbrechungsindices involviert werden. Darüberhinaus führt Gl. 3.28 zu einer wesentlichen Vereinfachung der Gln. 3.20 – 3.27. Multipliziert man Gl. 3.28 mit der Zelldicke d , so erhält man die optische Gangdifferenz Δ .

$$\Delta = d \cdot \Delta n_{\text{eff}} = \Delta_0 \cdot \cos^2 \vartheta_s \quad (3.29)$$

Die Größe $\Delta_0 = d \cdot (n_e - n_o)$ ist die maximale Gangdifferenz, die bei $\vartheta_s = 0$ auftritt.

Mit Gl. 3.29 erhält man aus Gl. 3.20:

$$T(t) = \sin^2[2(\varphi_s(t) + \varphi_0)] \sin^2 \frac{\pi \Delta_0 \cos^2 \vartheta_s(t)}{\lambda_0} \quad (3.30)$$

Für die Bestimmung der Projektionswinkel $\varphi_s(t)$ gilt weiterhin Gl. 3.24 in unveränderter Form:

$$\varphi_s(t) = \frac{1}{2} \arctan \sqrt{T_1(t) / T_2(t)} - \varphi_0 \quad (3.24)$$

während sich die Bestimmung der Inklinationwinkel $\vartheta_s(t)$ zu:

$$|\vartheta_s| = \arccos \left[\frac{\lambda_0}{\Delta_0} \arcsin \sqrt{T_1(t) + T_2(t)} \right] \quad (3.31)$$

vereinfacht. Mit den Gln. 3.24 und 3.31 ist eine Bestimmung der Direktorbewegung möglich, bei der weder die exakte Zelldicke noch die Brechungsindices n_o und n_e bekannt sein müssen. Es muß lediglich die Gangdifferenz Δ_0 bestimmt werden. Eine Messung von Δ_0 kann in einem Polarisationsmikroskop bei der Meßwellenlänge λ_0 und für den Bereich der Zelle, an dem die weiteren Messungen erfolgen sollen, mit einem Kompensator in einfacher Weise durchgeführt werden.

In den Gln. 3.24 und 3.31 treten ferner die Zellorientierung φ_0 und die Meßwellenlänge λ_0 als vom Experimentator vorgegebene Meßparameter auf. Diese können im Hinblick auf eine hohe Meßempfindlichkeit optimiert werden:

Entsprechend den in Kap. 1.3 dargelegten Ergebnissen ändert sich der Projektionswinkel während eines Schaltvorganges insgesamt um 2Θ (vgl. Abb. 1.22), d.h. zum Beispiel von $\varphi_s = -\Theta$ nach $\varphi_s = +\Theta$. Somit ändert sich der gesamte Projektionswinkel von $\varphi = \varphi_0 - \Theta$ nach $\varphi = \varphi_0 + \Theta$. Um eine optimale Auflösung zu erreichen, sollte daher $\varphi_0 = 22.5^\circ$ gewählt werden, da die $\sin^2(2\varphi)$ -Kurve bei $\varphi = 22.5^\circ$ die maximale Steigung aufweist (Abb. 3.6) und die Messung im Bereich großer Transmissionsänderungen durchgeführt werden.

Ist der maximale optische Gangunterschied Δ_0 durch eine Kompensationsmessung bestimmt worden, so läßt sich auch die Meßwellenlänge optimieren. Dazu wird die Transmissionssumme $T_1 + T_2 = \sin^2(\pi\Delta_0 \cos^2\vartheta_s / \lambda_0)$ als Funktion des Inklinationwinkels ϑ_s für verschiedene λ_0 berechnet und analog zu Abb. 3.7 aufgetragen*. Nimmt man an, daß der Inklinationwinkel während des Schaltvorganges Werte von ca. 0° bis ca. 20° durchläuft, so ändert sich die Transmissionssumme für den in Abb. 3.7 dargestellten Fall bei $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ um 26%, bei 589 nm um 29% bei 546 nm um 28% und bei 492 nm um 18%. Die Meßwellenlänge 436 nm ist völlig ungeeignet, da die Kennlinie im betrachteten Inklinations-

*In Abb. 3.7 wurde die Dispersion der Brechungsindices vernachlässigt und $\Delta_0 = d \cdot \Delta n = 480 \text{ nm}$ = const. für typische Werte von d und Δn angenommen.

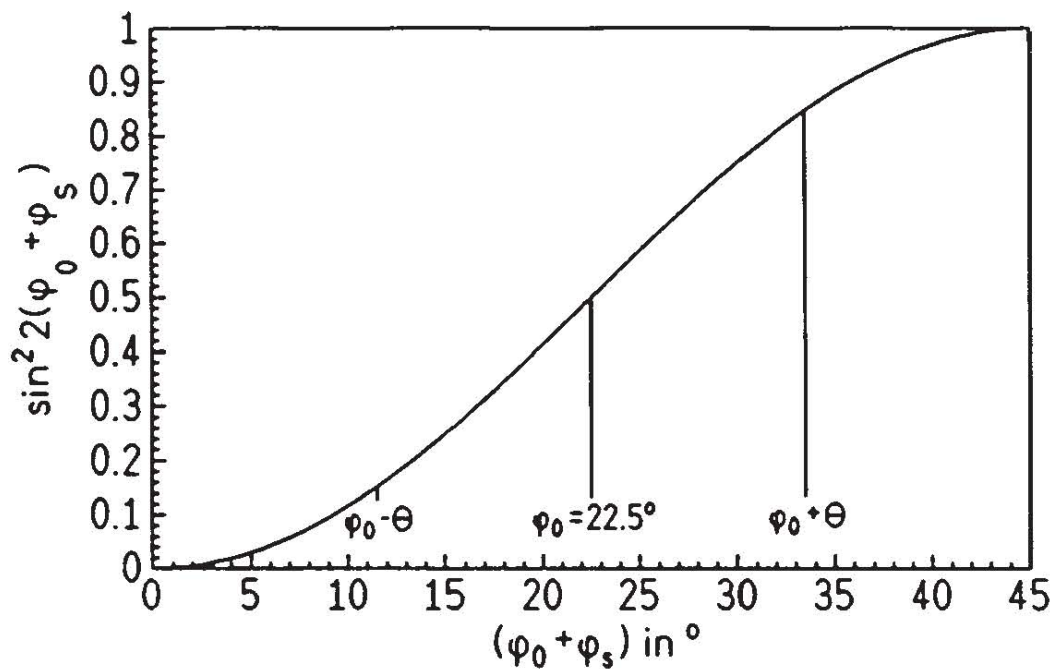


Abb. 3.6: Optimierung des Zellorientierungswinkels φ_0 für die elektrooptische Trajektorienbestimmung. Erläuterungen s. Text.

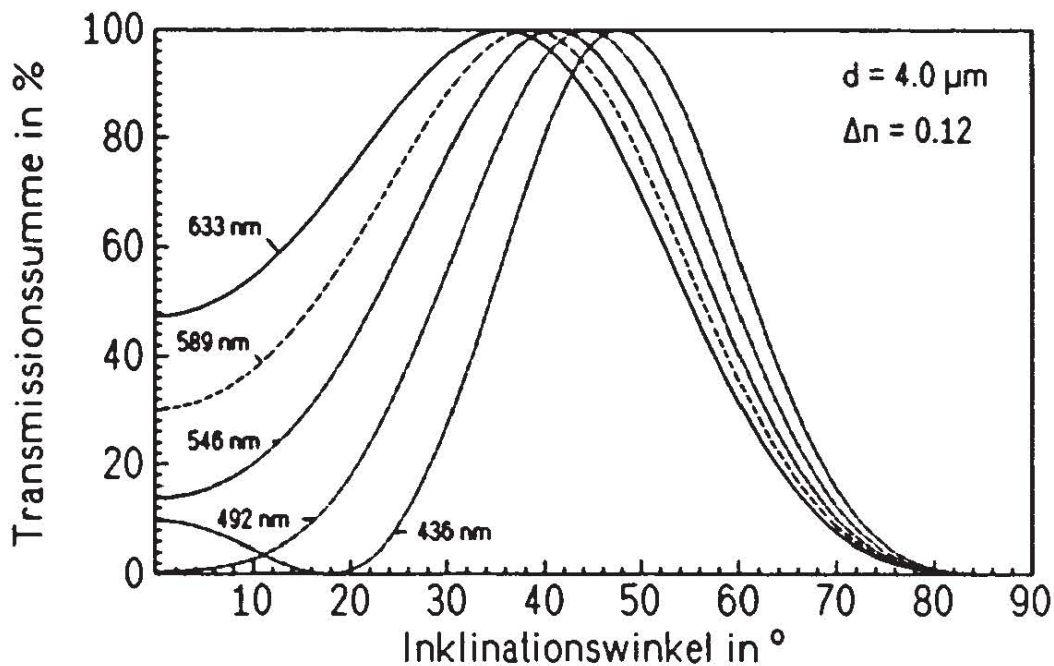


Abb. 3.7: Optimierung der Meßwellenlänge λ_0 für die elektrooptische Trajektorienbestimmung. Erläuterungen s. Text.

winkelbereich nicht monoton verläuft. Bei den verbleibenden Wellenlängen findet man die größten Änderungen in der Transmissionssumme für $\lambda_0 = 589 \text{ nm}$ und $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$. Es bietet sich daher an, diese Wellenlängen im Hinblick auf eine optimale Auflösung für die Messung zu wählen.

Sind die Funktionen $\varphi_s(t)$ und $\vartheta_s(t)$ durch die Messung ermittelt, so können die verschiedenen φ_s, ϑ_s -Wertepaare, die während des Schaltvorganges durchlaufen werden, unter Elimination des Parameters Zeit in ein φ_s, ϑ_s -Koordinatensystem eingetragen werden. Diese *Trajektorien* liefert eine anschauliche Repräsentation der räumlichen Bahnkurve, die der Direktor während des Schaltvorganges beschreibt und kann relativ einfach in Bezug auf den Schaltmechanismus interpretiert werden (Kap. 4.1). Da der Direktor ein Einheitsvektor ist, bilden alle möglichen Direktororientierungen geometrisch eine Einheitskugel. Die Darstellung der Direktorbewegung in φ_s, ϑ_s -Koordinaten liefert mithin die Spur, die die Spitze des Direktors während des Schaltvorgangs auf der Einheitskugel beschreibt. Darüberhinaus entspricht sie näherungsweise der Projektion der Direktortrajektorie in die y', z' -Ebene, da bei kleinen φ_s, ϑ_s -Werten $\sin \varphi_s \approx \varphi_s$ und $\sin \vartheta_s \approx \vartheta_s$ gilt.

3.1.3 Experimentelle Durchführung

Die Bestimmung von Direktortrajektorien erfordert elektrooptische Messungen an FLC-Zellen. Das an der Zelle anliegende elektrische Feld und die resultierende Transmission der Zelle zwischen gekreuzten Polarisatoren müssen bei einer definierten Temperatur und Lichtwellenlänge mit hoher Zeitauflösung gemessen werden. Die Zellorientierung muß bei senkrechter Inzidenz in der Substratebene drehbar und justierbar sein.

Ein Blockdiagramm des verwendeten Meßaufbaus ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die LC-Zelle wird in einem Heiztisch (Mettler FP52) mit einem Temperaturregler (Mettler FP5) temperiert und auf einem drehbaren Objektisch in den Strahlengang eines Polarisationsmikroskops (Olympus BH-2) gebracht. Zwischen Lichtquelle und Polarisator des Mikroskops wird ein engbandiges Interferenzfilter (Halbwertsbreite 10 nm) zur Monochromatisierung des Lichts eingebracht. Durch einen Puls-/Funktionsgenerator (Hewlett-Packard 8116A, 50 MHz) wird eine Spannungsfunktion erzeugt und mittels eines Breitbandleistungsverstärkers (Krohn-Hite 7500, 1 MHz, 75 W, 200 V_{p-p}) verstärkt. Die verstärkte Spannung wird so an die Zelle gelegt, daß die Feldrichtung bei positiver Spannung mit der Lichtrichtung übereinstimmt. Auf dem Phototubus des Mikroskops, der durch einen Shutter geöffnet wird, ist ein (ungekühlter) Photomultiplier (RCA 1P28, neuere Bezeichnung: Burle 1P28, mit Gehäuse und Spannungsteilung PR-1402 RF) angebracht. Die Beschleunigungsspannung, üblicherweise zwischen 750 und 950 V, wird durch eine stabilisierte Hochspannungsversorgung (Kepco APH 2000 M) geliefert. Um eine optimale Stabilität des Photostromsignals über längere Meßzeiten zu erreichen, wird die Beleuchtungsintensität der Mikroskopbeleuchtung so gewählt, daß der mittlere Photostrom während der Messung ca. 0.5 µA (1/1000-tel des max. Photostroms, Angaben nach Datenblatt) beträgt. Der Photostrom wird über einen Lastwiderstand (1 kΩ) abgegriffen und mittels eines Meßverstärkers (Tektronix AM 502, 1 MHz) verstärkt. Die zum Photostrom proportional verstärkte Spannung und die an der Zelle angelegte Spannung werden mit einem 2-Kanal Digitalspeicheroszilloskop (Hewlett Packard 54 200 A) als Funktion der Zeit registriert. Um statistisches Rauschen des Photomultipliers oder der Mikroskoplampe zu eliminieren, wird über 64 Einzelmessungen gemittelt. Das Oszilloskop wird über den Triggerausgang des Funktionsgenerators synchronisiert. Zur Übertragung und Auswertung der Rohdaten ist das Oszilloskop über einen IEEE 488-Bus (HP-IB) mit einem Rechner verbunden (HP-Vectra RS16 mit HP 82 300 Measurement Coprozessor Card). Zelle und Heiztisch lassen sich mit dem Mikroskopdrehstuhl auf 1/10° genau drehen. Für die Messung werden *Flüssigkristallzellen* der Firma E.H.C Co. Ltd. (1164 Hino, Hino-shi, Tokyo, Japan =191) verwendet.

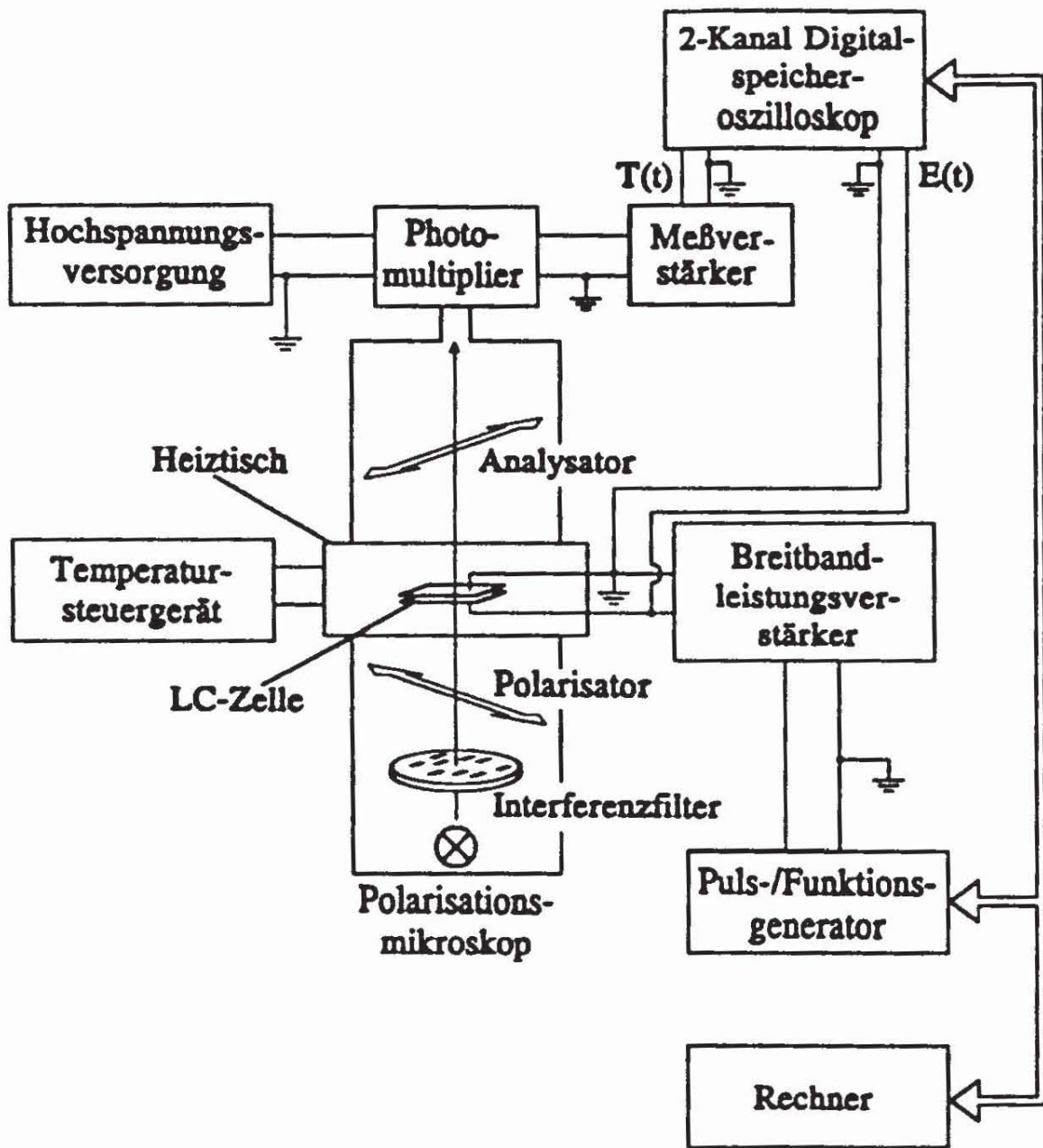


Abb. 3.8: Blockschaltbild des verwendeten Aufbaus zur Messung elektrooptischer Eigenschaften von Flüssigkristallzellen. Erläuterungen s. Text.

Die Glasplättchen der Zellen sind mit einer 200-400 Å dicken Beschichtung aus elektrisch leitfähigem Ito (Indium dotiertes Zinnoxid) versehen. Auf diese Elektrodenschicht ist eine ca. 100 Å dicke Orientierungsschicht aus unidirektional geriebenem Polyimid aufgebracht. In der Zelle liegen die Reibrichtungen der beiden Substratgrenzflächen parallel zueinander, so daß Grenzflächenbedingungen, die durch C_2 -Symmetrie miteinander verknüpft sind (s. Kap. 1.3), erzeugt werden. Nach rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen von L. NICK, Institut für

Physikalische Chemie der TU Clausthal, findet man in der Polyimidschicht der E.H.C-Zelle in Reibrichtung äquidistante, parallele Furchen mit einer Tiefe von 3-5 nm. Die typische Welligkeit der Substratoberfläche beträgt ca. 10-20 nm. Die Zellen sind mit verschiedenen Dicken zwischen 2 und 50 μm und mit verschiedenen Elektrodenflächen erhältlich. Üblicherweise wurden 4 μm dicke Zellen mit einer Elektrodenfläche von 1 cm^2 verwendet. Die Herstellerangaben der Zelldicke ist auf $\pm 0.5 \mu\text{m}$ genau. Die exakte Zelldicke wurde interferometrisch (s. Anhang I) bestimmt. Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

a) Präparation

1. Befüllen der Zelle:

Die Zelle wird mit einer Heizplatte auf eine Temperatur oberhalb der Klärtemperatur der zu untersuchenden Substanz erwärmt. Eine kleine (ca. 5-10 mg), aufgeschmolzene Probenmenge der Substanz wird an den Rand der Zelle gebracht. Durch Kapillarkräfte wird die Substanz in die Zelle gezogen. Dieses Befüllen muß sehr langsam und gleichmäßig erfolgen, um den Einschluß von Luftblasen, die beim Anlegen elektrischer Felder leicht zu Durchschlägen führen, zu vermeiden.

2. Kontaktieren der Zelle:

Auf den Anschlußflächen der LC-Zellen werden mit einem elektrisch leitfähigen Silber/Epoxyd-Kleber dünne, flexible Drähte (z.B. Kupferlackdraht) befestigt. Nach dem Aushärten des Klebers werden die Glasplättchen der Zelle mit Aceton gereinigt.

3. Orientieren:

Die gereinigte Zelle wird in den Heiztisch gebracht und in die isotrope Phase aufgeheizt. Danach wird langsam (0.2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) unter die Klärtemperatur abgekühlt. Bei vielen chiralen Substanzen bildet sich beim Abkühlen aus der isotropen Phase eine S_A^* Phase, die durch die Wechselwirkungen mit den Substratoberflächen meistens schon recht gut orientiert ist. Diese Orientierung läßt sich weiter verbessern, indem 3-4 $^{\circ}\text{C}$ unterhalb der Klärtemperatur ein starkes elektrisches Feld angelegt wird. Zur Orientierung der S_A^* Phase des S-(+)-MCBDBPE (s. Kap. 5) hat sich ein 200 Hz Rechteckfeld mit einer Amplitude von 10 $\text{V}/\mu\text{m}$ bewährt. Nach der Orientierung sollte die Zelle zwischen gekreuzten Polarisatoren mit völlig einheitlicher Farbe und Helligkeit sowie ohne Strukturierung, Defekte etc. erscheinen. Durch Drehen des Objektisches wird die Dunkel-

stellung der Zelle ermittelt und notiert. Sie gibt die Projektionsrichtung der optischen Achse der S_A^* Phase an und entspricht somit der Projektionsrichtung der Schichtnormalen der S_A^* und S_C^* Phase (x' -Achse in Abb. 3.4, $\varphi_0 = 0^\circ$). Die Zelle wird nun in die S_C^* Phase auf die gewählte Meßtemperatur abgekühlt.

b) Kalibrierung

4. Liegt in der S_C^* Phase eine Chevron-Struktur der Zelle vor (erkennbar an den in y' -Richtung verlaufenden "Zick-Zack"-Defekten^[74]), so wird diese durch eine elektrische Hochfeldbehandlung in eine senkrechte Schichtorientierung überführt (vgl. Kap. 1.3.2 und Kap 5.4)*.
5. An die Zelle wird ein elektrisches Gleichfeld angelegt. Die angelegte Feldstärke soll zu einem optisch uniformen Schaltzustand mit $|\vartheta_s| = 0$ führen und dabei so klein wie möglich sein.
6. Die Zelle wird durch Drehen des Objektisches in ihre Dunkelstellung zwischen gekreuzten Polarisatoren gebracht, in der sie völlig schwarz erscheinen sollte. Findet sich keine Dunkelstellung, so liegt eine optisch nichtuniforme Direktorverteilung vor und die angelegte Spannung muß ggf. erhöht werden.
7. In den Strahlengang des Mikroskops wird ein Interferenzfilter mit einer bestimmten Wellenlänge λ_0 eingebracht und die zum resultierenden Dunkelstrom des Photomultipliers proportionale Spannung U_0 gemessen. In der Dunkelstellung ist der Projektionswinkel $\varphi = \varphi_s + \varphi_0 = 0^\circ$ und nach Gl. 3.30 $T(\varphi=0) = T_0 = 0$. Das Wertepaar T_0, U_0 dient als erster Eichpunkt für die Eichbeziehung $T = f(U)$. Dieser Schritt ist ggf. für verschiedene Wellenlängen λ_0 zu wiederholen. Dabei dürfen sich keine nennenswerten Unterschiede in U_0 ergeben.
8. Die Zelle wird um 45° aus der Dunkelstellung gedreht. Die Drehrichtung wird so gewählt, daß sie in die Subtraktionsstellung zum Kompensator (s. nächster Schritt)

*Dies ist für eine genaue Ermittlung von $\Delta_0 = \Delta(\vartheta_s = 0)$ erforderlich, denn nur bei senkrechter Schichtorientierung liegt der Direktor bzw. die optische Achse eines Schaltzustandes parallel zur Substratebene (vgl. Abb. 1.22). Bei geneigten Schichtstrukturen schließen der Direktor des Schaltzustandes und die Substratebene den Schichtneigungswinkel δ ein und man würde $\Delta(\vartheta_s = \delta)$ messen.

führt. In dieser Stellung ist der Projektionswinkel $\varphi = \varphi_0 + \varphi_s = 45^\circ$.

9. Der Photostrom bzw. die hierzu proportionale Spannung U_{45} wird gemessen und der optische Gangunterschied Δ_0 mit dem Kompensator (Kippkompensator nach Berek, Olympus AH-CTP) ermittelt. Die Transmission der Zelle T_{45} in dieser Orientierung ist nach Gl. 3.30 mit $\varphi = \varphi_0 + \varphi_s = 45^\circ$ und $\vartheta_s = 0$:

$$T(\varphi=45) = T_{45} = \sin^2 \frac{\pi \Delta_0}{\lambda_0}$$

Mit der jeweiligen Wellenlänge λ_0 und dem entsprechenden Wert für Δ_0 wird T_{45} berechnet. Das Wertepaar T_{45}, U_{45} dient als zweiter Eichpunkt. Die lineare Beziehung zwischen der Transmission T und der zum Photostrom proportionalen Spannung U ist durch

$$T = \frac{T_{45} - T_0}{U_{45} - U_0} \cdot U + \frac{U_0 T_{45} - U_{45} T_0}{U_{45} - U_0}$$

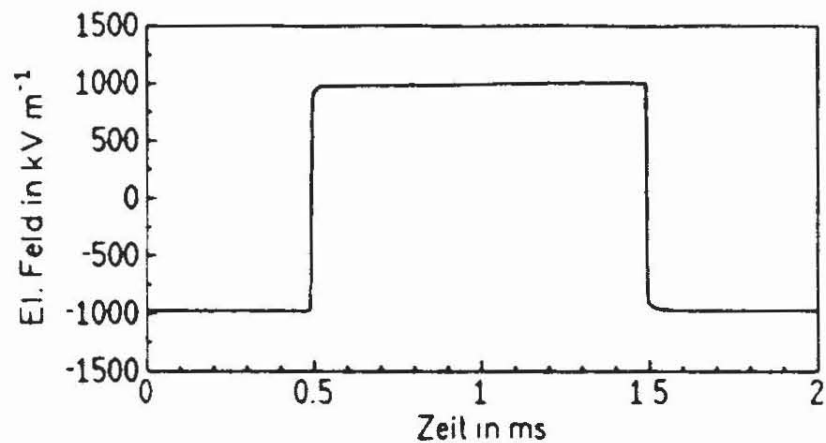
bestimmt. Dieser Schritt wird ggf. für mehrere Wellenlängen λ_0 wiederholt. Danach wird die an der Zelle anliegende Gleichspannung entfernt.

10. Mit Hilfe der für verschiedene λ_0 ermittelten Gangunterschiede Δ_0 wird eine optimale Meßwellenlänge ausgewählt (vgl. Kap. 3.1.2, Abb. 3.7).

c) Messung

11. Die Zelle wird mit Hilfe des in der S_A^* -Phase ermittelten Wertes für die Orientierung der x' -Achse in die Orientierung mit $\varphi_0 = +22.5^\circ$ gedreht.
12. Das elektrische Feld, für das der Schaltvorgang bzw. die Direktororientierung untersucht werden soll, wird angelegt. Der elektrische Feldverlauf $E(t)$ und der korrespondierende Transmissionsverlauf $T_1(t)$ der Zelle, bzw. die jeweils proportionalen Meßspannung, werden als Funktion der Zeit mit dem Oszilloskop gemessen. Die Oszillogramme (je 1000 Datenpunkte) werden auf den Rechner übertragen.

a:



b:

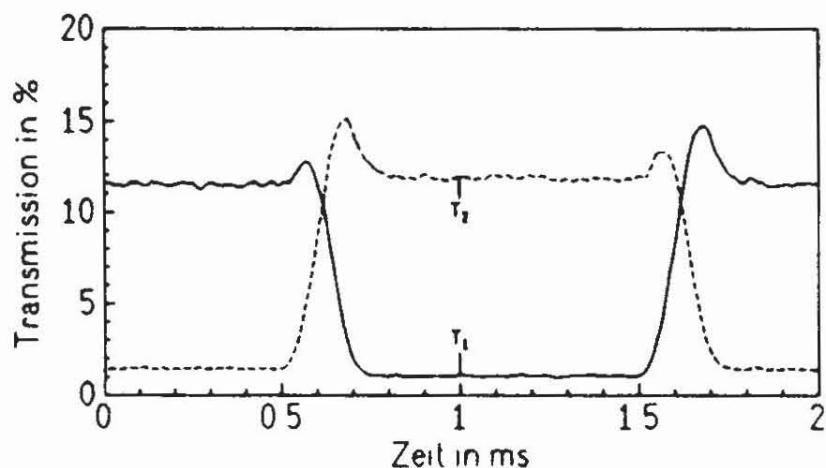


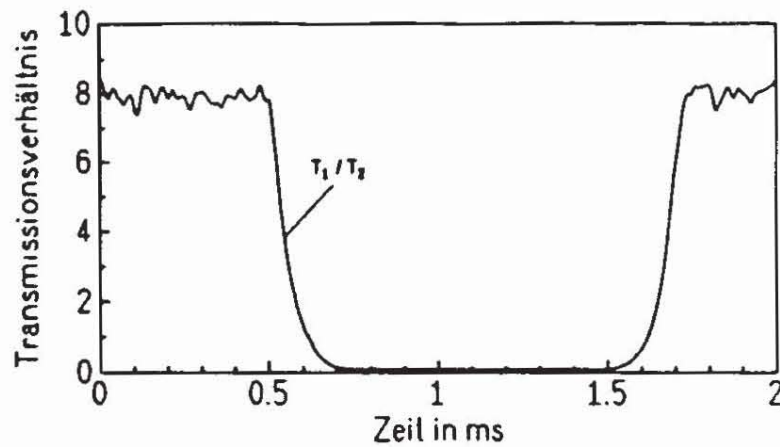
Abb. 3.9: Primäre Meßergebnisse einer elektrooptischen Messungen zur Bestimmung der Direktortrajektorie. a: angelegtes elektrisches Feld; b: Transmissionsantworten $T_1(t)$ und $T_2(t)$ bei $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$. Erläuterungen s. Text.

- Die Zelle wird um genau 45.0° gedreht. Das Feld wird erneut angelegt, die Transmissionsantwort $T_2(t)$ gemessen und auf den Rechner übertragen. Zwischen den Schritten 12 und 13 dürfen außer der Zellorientierung keinerlei Geräteeinstellungen (Feldverlauf, Triggerzeitpunkt etc.) verändert werden.

d) Auswertung

Die Auswertung wird anhand einer exemplarischen Messung erläutert. Diese Messung wurde an MCBDBPE bei 41°C in einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle unter einem 500 Hz Rechteckfeld mit einer Amplitude von $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ durchgeführt (s. Kap. 5).

a:



b:

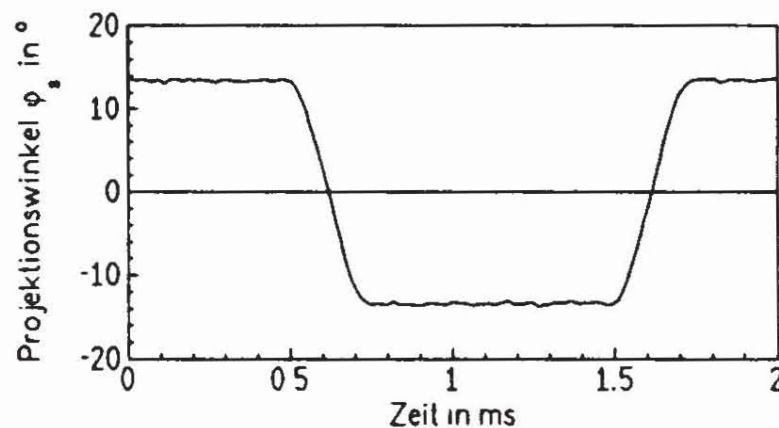
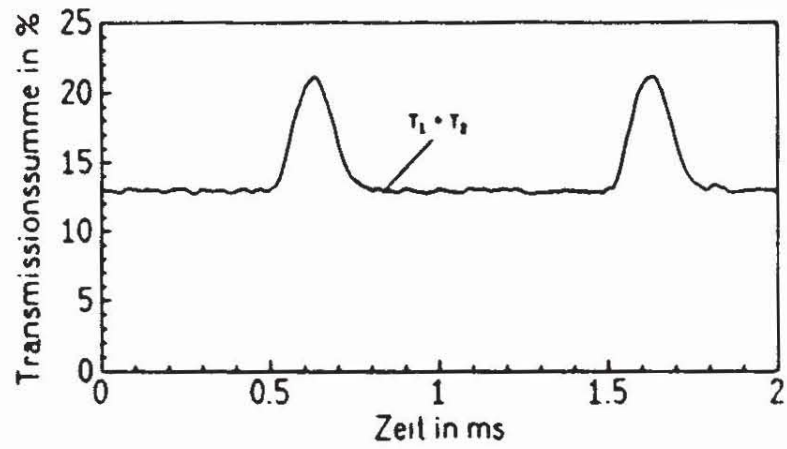


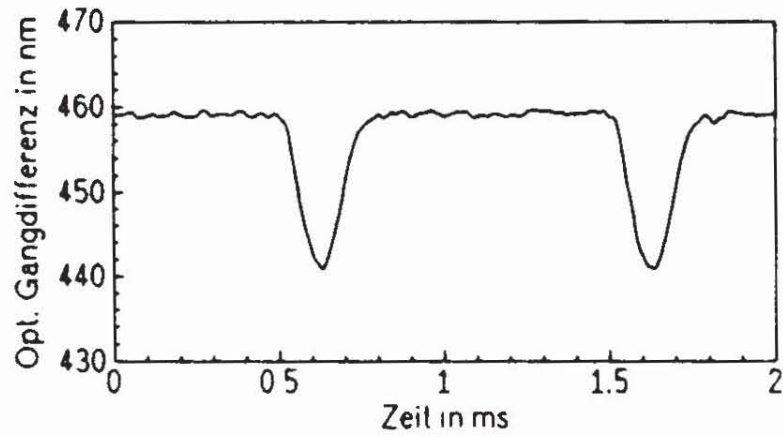
Abb. 3.10: Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Projektionswinkels (b) aus dem Transmissionsverhältnis (a) für die in Abb. 3.9 dargestellte Messung. Erläuterungen s. Text.

14. Aus den auf den Rechner übertragenen Oszillogrammen und der Zelldicke d werden mit $E = U/d$ und der unter Schritt 9 ermittelten Eichbeziehung die Werte des angelegten elektrischen Feldes und der Transmission T_1 und T_2 als Funktion der Zeit bestimmt. Diese Ergebnisse sind für die exemplarische Messung in Abb. 3.9 dargestellt.
15. Aus den Transmissionsantworten $T_1(t)$ und $T_2(t)$ (Abb. 3.9b) wird das Transmissionsverhältnis T_1/T_2 als Funktion der Zeit errechnet (Abb. 3.10a). Aus den Transmissionsverhältnissen wird mit Gl 3.24 der Projektionswinkel φ_s als Funktion der Zeit berechnet (Abb. 3.10b).

a:



b:



c:

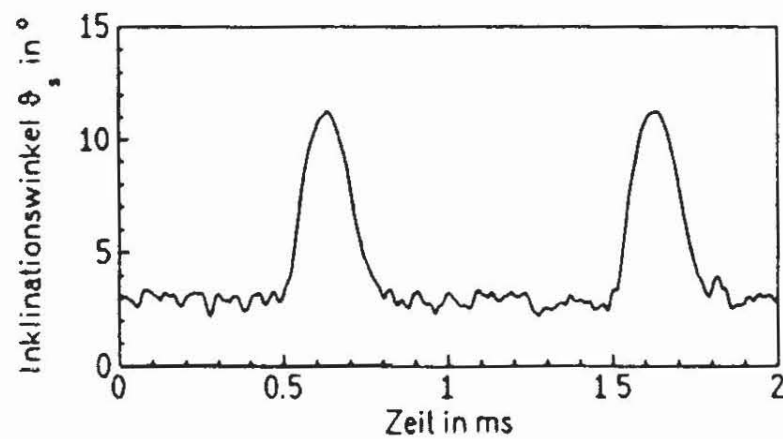


Abb. 3.11: Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Inklinationswinkels (c) aus der Transmissionssumme bei $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$ (a) und dem optischen Gangunterschied (b). Erläuterungen s. Text.

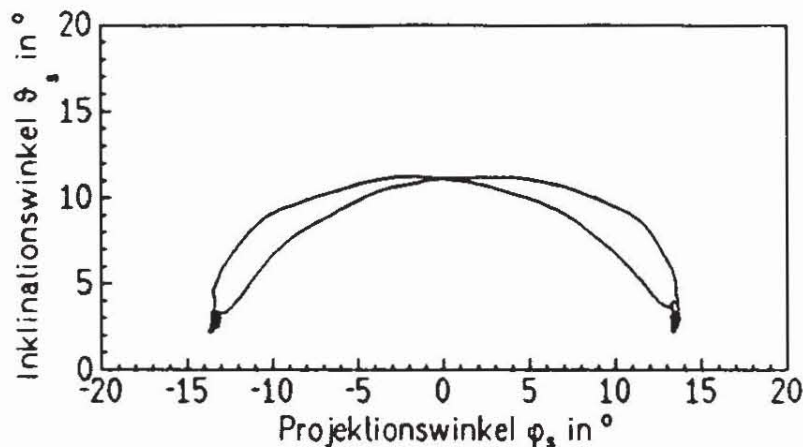


Abb. 3.12: Trajektoriendarstellung der Direktorbewegung für die in Abb. 3.9 dargestellte Messung. Erläuterungen s. Text.

16. Aus den Transmissionsantworten $T_1(t)$ und $T_2(t)$ (Abb. 3.9b) wird die Transmissionssumme $T_1 + T_2$ als Funktion der Zeit berechnet (Abb. 3.11a). Hieraus kann über Gl. 3.25 der optische Gangunterschied $\Delta(t) = d \cdot n_{\text{eff}}(t)$ berechnet werden (Abb. 3.11b). Bei Anwendung der Näherungsgleichung 3.28 wird aus der Transmissionssumme direkt der Inklinationswinkel ϑ_s als Funktion der Zeit nach Gl. 3.31 berechnet (Abb. 3.11c).
17. Die zeitgleichen φ_s und ϑ_s -Werte werden in ein φ_s, ϑ_s -Koordinatensystem eingetragen, und man erhält die Trajektoriendarstellung (Abb. 3.12) der Direktorbewegung.

3.2 Weitere Meßverfahren

3.2.1 Messung des Polarisationsumkehrstromes

Messungen des Polarisationsumkehrstromes dienen zur Bestimmung der spontanen Polarisation. Das Meßprinzip wurde aus der Festkörperphysik übernommen^[4, 7-9]. Erste Messungen des Polarisationsumkehrstromes an ferroelektrischen S_C^* -Phasen wurden 1977 von PH. MARTINOT-LAGARDE durchgeführt^[94]. Die in dieser Arbeit verwendete Variante, bei der ein Dreieck-Feld benutzt wird, wurde 1983 von der FUKUDA-Gruppe eingeführt^[95].

Die gefüllte LC-Zelle kann näherungsweise als Plattenkondensator der Kapazität C mit einem endlichen ohmschen Innenwiderstand R betrachtet werden. Legt man ein elektrisches Feld E an, so ist der ohmsche Anteil I_R des elektrischen Stromes durch die Zelle proportional zum Feld (A : Elektrodenoberfläche, σ_{el} : spez. elektrische Leitfähigkeit):

$$I_R = A \cdot \sigma_{el} \cdot E \quad (3.32)$$

Der kapazitive Anteil I_C des Stromes ist proportional der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes:

$$I_C = \epsilon \cdot A \cdot \frac{dE}{dt} \quad (3.33)$$

Ist die Zelle mit einer ferroelektrischen S_C^* -Phase gefüllt, bei der sich die Richtung der spontanen Polarisation mit der Feldrichtung ändert, so fließt ein Umkehrstrom I_P der spontanen Polarisation:

$$I_P = A \frac{dP_s}{dt} \quad (3.34)$$

Kehrt sich die Richtung der spontanen Polarisation bei einem Schaltvorgang vollständig, z.B.

von $-P_s$ (bei $t=t_1$) nach $+P_s$ (bei $t=t_2$), um, so ist

$$\frac{1}{A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \int_{-P_s}^{+P_s} dP_s = 2P_s \quad (3.35)$$

und somit

$$P_s = \frac{1}{2A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} i_P dt \quad (3.36)$$

(i_P : Umkehrstromdichte der spontanen Polarisation). Nach Gl. 3.36 kann die spontane Polarisation aus der Integration des Polarisationsumkehrstromes, der bei einem feldinduzierten Schaltvorgang fließt, ermittelt werden.

Das Problem liegt nun darin den Umkehrstrom der spontanen Polarisation von den kapazitiven und ohmschen Stromanteilen zu trennen. Dieses gelingt besonders einfach, wenn man ein Dreieckfeld, wie in Abb. 3.12a skizziert anlegt. Der ohmsche Stromanteil ist dann ebenfalls nach Gl. 3.32 eine Dreieckfunktion, die ohne Phasenverschiebung dem Feld folgt (Abb. 3.12b). Der kapazitive Stromanteil ist nach Gl. 3.33 proportional zur Zeitableitung des Dreieckfeldes. Der kapazitive Strom I_C beschreibt somit eine Rechteckfunktion, die an den "Spitzen" des Dreieckfeldes sprunghaft ihr Vorzeichen wechselt (Abb. 3.12c). Der Verlauf des Umkehrstromes der spontanen Polarisation I_P ist in Abb. 3.12d skizziert. Der Gesamtstrom I_{tot} setzt sich additiv aus den drei Anteilen zusammen (Abb. 3.12e):

$$I_{tot} = I_R + I_C + I_P \quad (3.37)$$

Damit ergibt sich folgende Möglichkeit zur Bestimmung von P_s : Die Summe aus I_R und I_C ändert sich während einer Anstiegs- oder Abfallflanke des Dreieckfeldes linear mit der Zeit. Die Basislinie, die durch das ohmsche und kapazitive Verhalten der Zelle bestimmt ist, wird im Bereich des Umkehrstrompeaks linear extrapoliert. Die numerische Integration der Fläche zwischen der Basislinie und der gesamten, gemessenen Stromdichte liefert dann nach

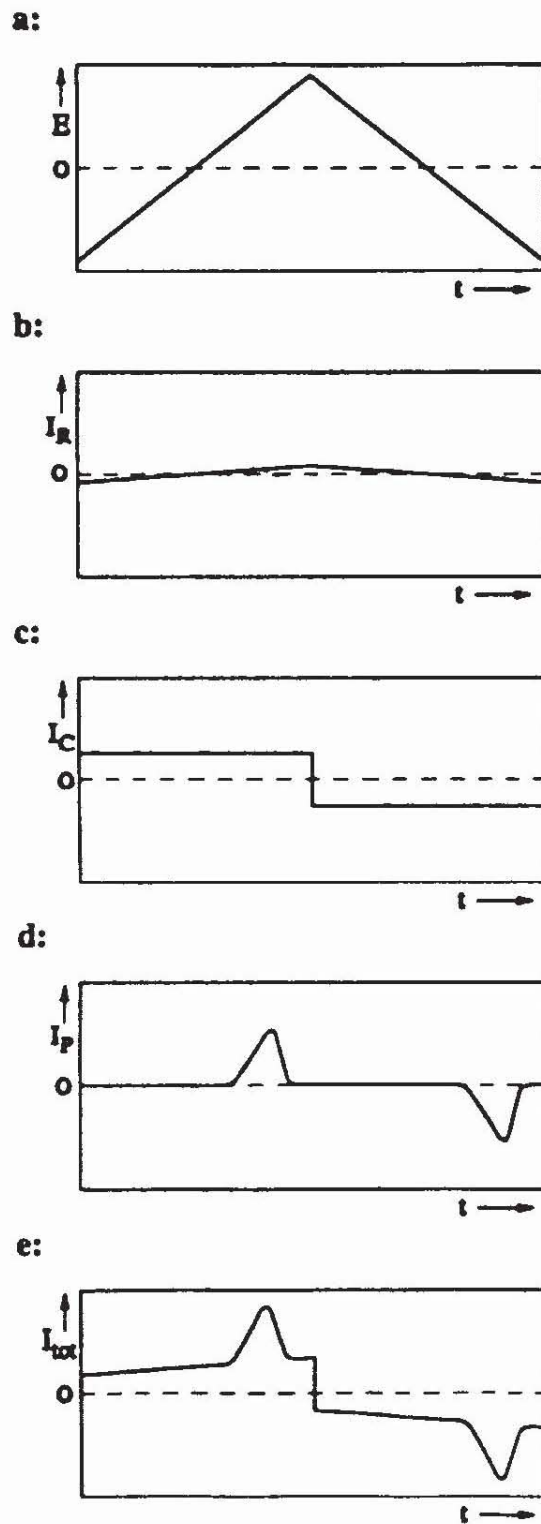
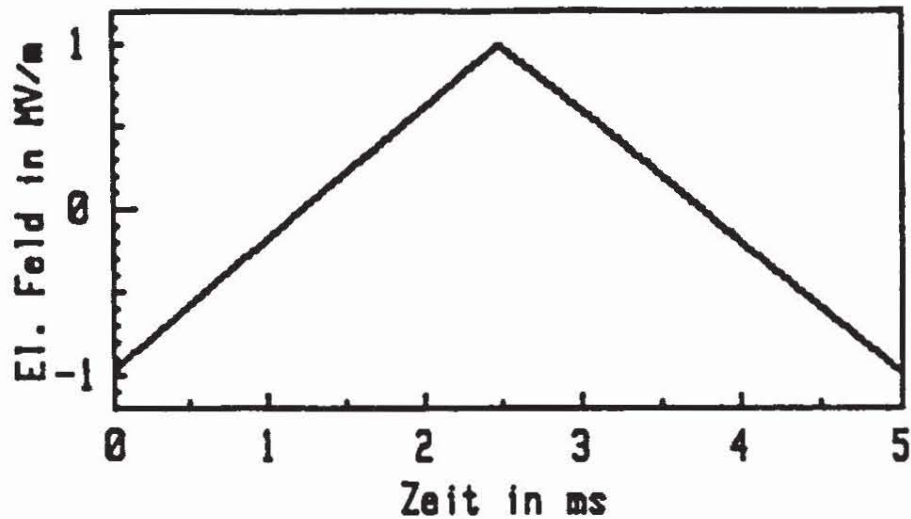


Abb. 3.12: Schematische Darstellung zur Erläuterung des zeitlichen Verlaufs des Polarisationsumkehrstromes einer FLC-Zelle bei Anlegen einer Dreieckspannung. a: angelegtes elektrisches Feld, b: ohmscher Stromanteil, c: kapazitiver Stromanteil, d: Stromanteil aus der Umkehr der spontanen Polarisation, e: Gesamtstrom. Erläuterungen s. Text.

a:



b:

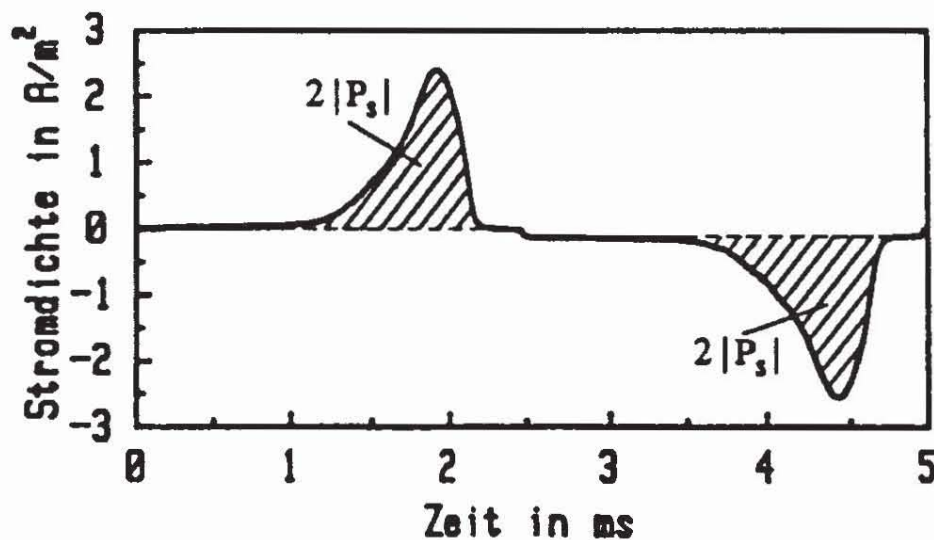


Abb. 3.13: Auswertung einer Polarisationsumkehrstrommessung. a: angelegtes elektrisches Feld, b: Stromdichte; die Integration der Fläche zwischen Basislinie und Peak der Stromdichte liefert den doppelten Betrag der spontanen Polarisation P_s .

Gl. 3.36 die spontane Polarisation. Diese Auswertung ist in Abb. 3.13 am Beispiel einer Umkehrstrommessung dargestellt.

Die Gln. 3.32 und 3.33 berücksichtigen nicht, daß die Dielektrizitätskonstante ϵ und die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ_{el} in einer flüssigkristallinen Phase anisotrop sind und tensoriell formuliert werden müssen. Bei einem Schaltvorgang ändert sich die Richtung des

Direktors, der auch Hauptachse der ϵ und σ_{e1} -Tensoren ist, im Raum. Hierdurch werden die in Gl. 3.32 und 3.33 auftretenden Werte von ϵ und σ_{e1} in Feldrichtung eine Funktion der Direktororientierung bzw. der Zeit. Es wird immer wieder diskutiert, daß die Nichtberücksichtigung der Anisotropie von ϵ und σ_{e1} zu einem Fehler bei der P_g -Bestimmung aus Umkehrstrommessungen führt. Dieses kann bei der hier verwendeten Methode ausgeschlossen werden, wie folgende Überlegung zeigt:

Man betrachtet eine vollständige Anstiegsflanke des Dreiecksfeldes (z.B. Abb. 3.13a). Zum Zeitpunkt t_1 , zu Beginn der Flanke, liegt das Feld $-E_0$ an, am Ende der Anstiegsflanke zur Zeit t_2 das Feld $+E_0$. Bei der Feldstärke $-E_0$ liegt der Direktor parallel zur Substratoberfläche und somit mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{\perp} senkrecht zum elektrischen Feld. Die kapazitive Ladung Q_C der Zelle beträgt zum Zeitpunkt t_1 :

$$Q_C(t_1) = -\epsilon_{\perp} A E_0 \quad (3.37a)$$

Zum Zeitpunkt t_2 hat ein vollständiger Schaltvorgang stattgefunden und der Direktor liegt wiederum parallel zur Substratoberfläche. Q_C beträgt jetzt:

$$Q_C(t_2) = +\epsilon_{\perp} A E_0 \quad (3.37b)$$

Die Gesamtänderung von Q_C ist:

$$\Delta Q_C = Q_C(t_2) - Q_C(t_1) = 2\epsilon_{\perp} A E_0 \quad (3.37c)$$

Während des Schaltvorganges ändert sich ϵ mit der Direktorrichtung als Funktion der Zeit. Berücksichtigt man dies, indem man $\epsilon(t)$ in einen zeitlich konstanten Anteil ϵ_{\perp} , und einen zeitveränderlichen Anteil $\Delta\epsilon(t)$

$$\epsilon(t) = \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon(t) \quad (3.38)$$

aufspaltet, so erhält man Q_C aus der Integration des kapazitiven Stromes:

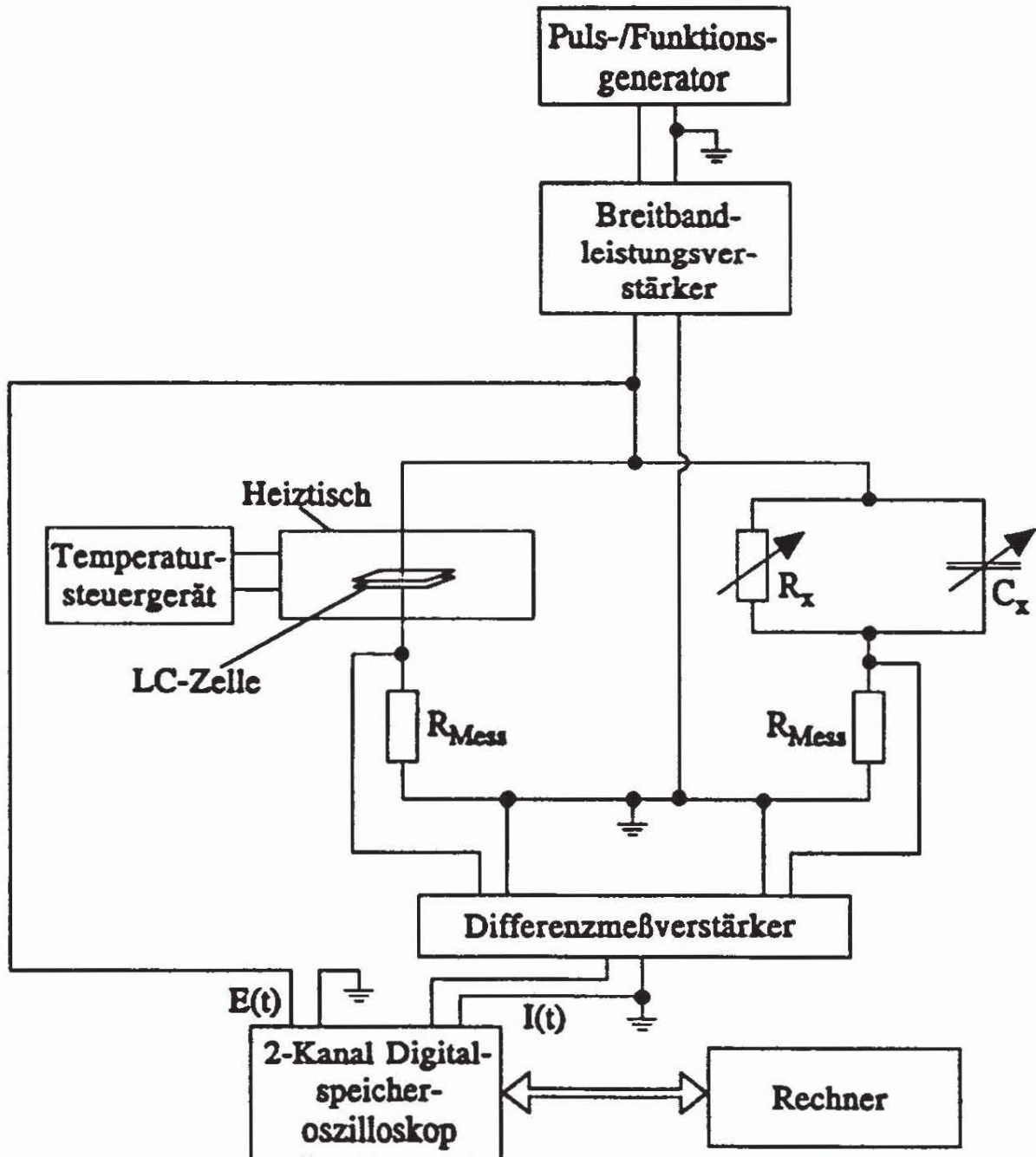


Abb. 3.14: Blockschaltbild des verwendeten Aufbaus zur Messung des Polarisationsumkehrstroms. Erläuterungen s. Text.

$$\begin{aligned}
 \Delta Q_C &= \int_{t_1}^{t_2} I_C dt = A \int_{t_1}^{t_2} [\epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon(t)] \left[\frac{dE}{dt} \right] dt \\
 &= A \epsilon_{\perp} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dE}{dt} dt + A \int_{t_1}^{t_2} \left[\Delta\epsilon(t) + \left[\frac{dE}{dt} \right] \right] dt \quad (3.39) \\
 &= 2\epsilon_{\perp} A E_0 + A \int_{t_1}^{t_2} \left[\Delta\epsilon(t) \frac{dE}{dt} \right] dt
 \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich von Gl. 3.39 mit 3.37c folgt

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[\Delta\epsilon(t) \frac{dE}{dt} \right] dt = 0 \quad (3.40)$$

Dies bedeutet, daß die Anisotropie von ϵ bei der Integration des Stromes über einen vollständigen Schaltvorgang keine Rolle spielt. Eine analoge Überlegung läßt sich bzgl. der Anisotropie von σ_{e1} anwenden. Die Anisotropie von σ_{e1} und ϵ beeinflussen zwar die Gestalt des Strompeaks, nicht aber seine integrale Fläche. Somit kann diese Fehlerquelle bei der P_s -Bestimmung ausgeschlossen werden.

Abb. 3.14 zeigt schematisch den Aufbau zur Messung des Polarisationsumkehrstromes. Parallel zur LC-Zelle wird ein Kompensationskreis aus einer Widerstandsdekade R_x und einer Kapazitätsdekade C_x geschaltet. Bei entsprechendem Abgleich erlaubt diese Schaltung eine (teilweise) Kompensation des kapazitiven und ohmschen Stromanteils, wodurch die Meßauflösung des Polarisationsumkehrstrompeaks verbessert werden kann. Diese Kompensationschaltung wurde 1930 von SAWYER und TOWER eingeführt^[96] ("SAWYER-TOWER Brücke"). Die Ströme durch die LC-Zelle und den Kompensationskreis werden über zwei gleich große Meßwiderstände als Spannung gemessen. Die zur Stromdifferenz proportionale Spannungsdifferenz wird verstärkt und ebenso wie die angelegte Spannung mit einem Oszilloskop registriert. Typische Werte der Zellimpedanz liegen, je nach Frequenz, Temperatur und Substanz zwischen 10^4 und $10^6 \Omega$. Die Meßwiderstände wurden daher zu $R_{Mess} = 50 \Omega$ gewählt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Apparatur findet sich bei DIERKING^[41].

3.2.2 Röntgenographische Messung des Direktorneigungswinkels in S_C^* -Phasen

In der S_A und der S_A^* Phase ist die Moleküllängsachse und somit der Direktor \hat{n} im zeitlichen Mittel parallel zur Schichtnormalen \hat{z} orientiert. Hieraus resultiert eine smektische Schichtdicke d_A der S_A^* Phase, die im einfachsten Fall* näherungsweise der Moleküllänge L entspricht:

$$d_A \approx L \quad (3.41)$$

In der S_C bzw. S_C^* Phase ist der Direktor um den Neigungswinkel θ zur Schichtnormalen geneigt, und man erhält für die smektische Schichtdicke d_C der S_C^* Phase (vgl. z.B. Abb. 1.23):

$$d_C = L \cos \theta \quad (3.42)$$

Bei unveränderter Moleküllänge L ergibt sich:

$$d_C = d_A \cos \theta \quad (3.43)$$

Bei Messung der smektischen Schichtdicken d_A und d_C kann der Direktorneigungswinkel θ nach Gl. 3.43 bestimmt werden.

Die Messungen wurden mit einer Kratky-Kompakt Kamera (Fa. Paar, Graz), die mit einer temperierbaren Probenhalterung ausgestattet ist, durchgeführt. Es wurde Cu-K_α Strahlung, welche mit Hilfe einer Ni-Folie monochromatisiert wurde, verwendet. Die Kamera verfügt über einen ortsempfindlichen Zähl draht (Fa. Braun, München) als Detektionssystem. Bezüglich weiterer Einzelheiten s. H. MENZEL^[97].

*Bzgl. gewisser Abweichungen zwischen der Schichtdicke d_A und der Moleküllänge L infolge dynamischer Direktorfluktuationen siehe Lit.[6].

4 Modellierung und Simulationsverfahren des elektrooptischen Schaltvorgangs in FLC-Zellen

Ziel dieses Abschnitts ist es, die Bewegungsgleichungen des Direktors einer SSFLC-Zelle anhand eines geeigneten Modells aufzustellen. Die numerischen Lösungen liefern dann eine Simulation der Direktorbewegung, die mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und im Hinblick auf den Mechanismus und die Dynamik des Schaltvorgangs analysiert werden kann.

Die physikalischen Eigenschaften und Bewegungsgleichungen lassen sich - der Symmetrie der S_C^* Phase entsprechend - am einfachsten im S_C -Koordinatensystem darstellen. Das Experiment hingegen liefert die Direktorbewegung in einem Laborsystem. Für die Interpretation experimenteller und berechneter Direktortrajektorien ist daher die Beziehung zwischen Labor- und S_C -Koordinatensystem von großer Bedeutung und wird in Kap. 4.1 diskutiert. Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen ist ein Modell der Direktorkonfiguration der SSFLC-Zelle (Kap. 4.2), das einen Ansatz für die Potentialdichte der Zelle in einem elektrischen Feld liefert (Kap. 4.3). Mit Hilfe der Potentialdichte können die Bewegungsgleichungen als Grundlage für Simulationsverfahren formuliert werden (Kap. 4.4).

4.1 Koordinatensysteme

Das S_C -Koordinatensystem $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ wurde in Kap. 1.2.1, das Laborkoordinatensystem $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$ in Kap. 3.1.2 eingeführt. Zusammenfassend seien noch einmal die grundlegenden Definitionen gegenübergestellt:

S_C^* -Koordinatensystem (x, y, z) :

\hat{z} : smektische Schichtnormale
 \hat{x}, \hat{y} -Ebene: smektische Schichtebene
 $\hat{y} = \hat{y}'$

Direktororientierung in Polarkoordinaten
 θ, ϕ

Laborkoordinatensystem (x', y', z') :

\hat{z}' : Ausbreitungsrichtung des Lichts
 \hat{x}', \hat{y}' -Ebene: Substratebene
 \hat{y}' : parallel zu den Schnittlinien der smektischen Schichten mit der Substratebene

Direktororientierung in Copolarkoordinaten φ_s, ϑ_s

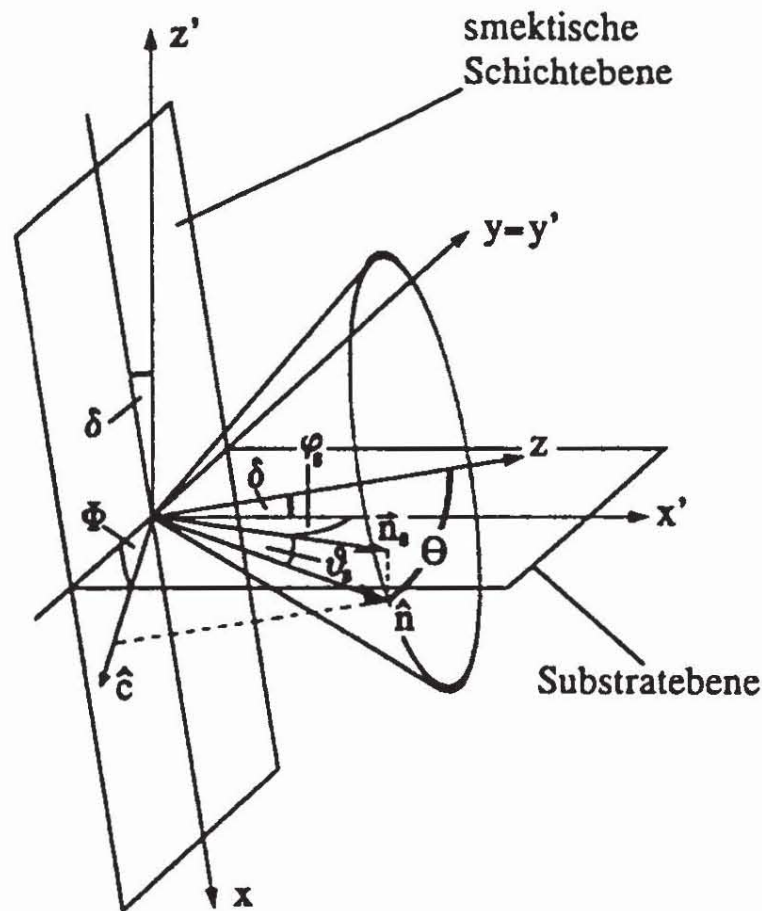


Abb. 4.1: Geometrische Beziehungen zwischen dem S_C -Koordinatensystem x, y, z und dem Laborkoordinatensystem x', y', z' . \hat{n} : Direktor, \hat{c} : Projektionsrichtung von \hat{n} auf die smektische Schichtebene (x, y -Ebene), \hat{n}_s : Projektion von \hat{n} auf die Substratebene (x', y' -Ebene), φ_s : Projektionswinkel, ϑ_s : Inklinationswinkel, Θ : Direktorneigungswinkel, Φ : Azimutwinkel, δ : Schichtneigungswinkel. Erläuterungen s. Text.

Die Richtungen von \hat{x} und \hat{y} Achse des S_C -Systems wurde bislang noch nicht festgelegt. Um eine einfache Korrelation mit dem Laborsystem zu ermöglichen wird $\hat{y} = \hat{y}'$ gewählt. Damit ergibt sich die in Abb. 4.1 gezeigte Geometrie.

Labor- und S_C -Koordinatensystem sind über den Schichtneigungswinkel δ miteinander verknüpft. Man erhält das S_C -Koordinatensystem durch Drehung des Laborkoordinatensystems um $\delta - 90^\circ$ um die $y' (= y)$ -Achse. Für die Transformation kartesischer Koordinaten vom S_C - in das Laborkoordinatensystems gilt:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\delta & 0 & \cos\delta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\cos\delta & 0 & \sin\delta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

und für die Transformation vom Labor- in das S_C -System:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\delta & 0 & -\cos\delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos\delta & 0 & \sin\delta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Insbesondere gilt für die Direktororientierung im S_C -System

$$A(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sin\Theta \cos\phi \\ \sin\Theta \sin\phi \\ \cos\Theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta_s \cos\varphi_s \sin\delta - \sin\vartheta_s \cos\delta \\ \cos\vartheta_s \sin\varphi_s \\ \cos\vartheta_s \cos\varphi_s \cos\delta + \sin\vartheta_s \sin\delta \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

und im Laborsystem:

$$A(x',y',z') = \begin{pmatrix} \cos\vartheta_s \cos\varphi_s \\ \cos\vartheta_s \sin\varphi_s \\ \sin\vartheta_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\Theta \cos\phi \sin\delta + \cos\Theta \cos\delta \\ \sin\Theta \sin\phi \\ \cos\Theta \sin\delta - \sin\Theta \cos\phi \cos\delta \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Aus Gl. 4.3 erhält man für die Transformation der Copolarkoordinaten ϑ_s, φ_s des Laborsystems in die Polarkoordinaten Θ, Φ des S_C -Systems:

$$\cos\Theta = \cos\vartheta_s \cos\varphi_s \cos\delta + \sin\vartheta_s \sin\delta \quad (4.5a)$$

$$\tan\phi = \frac{\cos\vartheta_s \sin\varphi_s}{\cos\vartheta_s \cos\varphi_s \sin\delta - \sin\vartheta_s \cos\delta} \quad (4.5b)$$

Gl. 4.4 liefert für die Transformation von Polarkoordinaten Θ, Φ des S_C -Systems in Copolarkoordinaten ϑ_s, φ_s des Laborkoordinatensystems:

Gl. 4.4 liefert für die Transformation von Polarkoordinaten Θ, Φ des S_C -Systems in Copolarkoordinaten ϑ_s, φ_s des Laborkoordinatensystems:

$$\sin\vartheta_s = \cos\Theta \sin\delta - \sin\Theta \cos\phi \cos\delta \quad (4.6a)$$

$$\tan\varphi_s = \frac{\sin\Theta \sin\phi}{\sin\Theta \cos\phi \sin\delta + \cos\Theta \cos\delta} \quad (4.6b)$$

Die Gln. 4.5a,b erlauben die Transformation gemessener Trajektorien in Tilt- und Azimutwinkel der S_C Phase. Ebenso gestatten Gln. 4.6a,b eine Transformation von Tilt- und Azimutwinkelverläufen, die mit den Bewegungsgleichungen errechnet wurden, in das Laborsystem. Die Transformationsgleichungen 4.5 und 4.6 sind daher für die weiteren Betrachtungen von großer Bedeutung. Sie erlauben eine anschauliche Interpretation der experimentell zugänglichen φ_s, ϑ_s -Trajektorien und gestatten grundsätzliche Betrachtungen im Hinblick auf das Simulationsverfahren:

a) Interpretation von Direktortrajektorien in φ_s, ϑ_s -Koordinaten:

Bei kleinen Winkeln $\vartheta_s, \varphi_s, \Theta$ und δ erhält man näherungsweise:

$$\varphi_s \approx \Theta \sin\phi \quad (4.7a)$$

$$|\vartheta_s| \approx \Theta \cos\phi - \delta \quad (\delta \leq 0, -90^\circ \leq \phi \leq +90^\circ) \quad (4.7b)$$

Im Rahmen dieser Näherung ergeben sich für die Darstellung der Direktortrajektorien in φ_s, ϑ_s -Koordinaten folgende Konsequenzen:

(i) Die smektische Schichtnormale \hat{z} mit $\Theta = 0$ und einem Schichtneigungswinkel δ liegt bei $\varphi = 0, |\vartheta_s| = |\delta|$ (vgl. Abb. 4.2).

(ii) Der Abstand zwischen der smektischen Schichtnormalen \hat{z} und einer beliebigen Direktororientierung φ_s, ϑ_s auf der Trajektorie entspricht dem Tiltwinkel Θ (vgl. Abb 4.2):

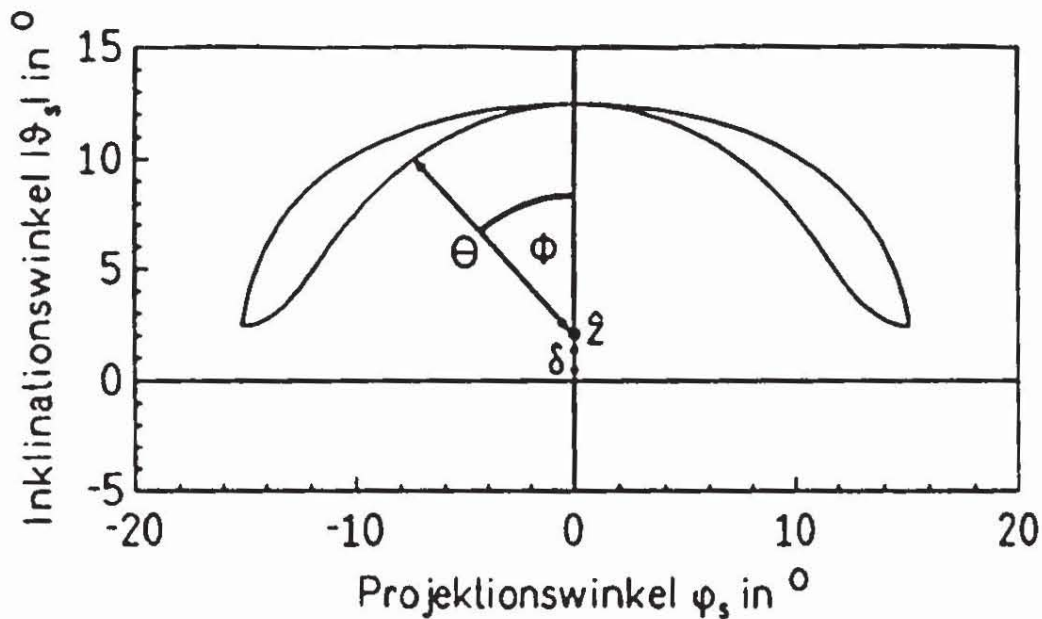


Abb. 4.2: Interpretation von Direktortrajektorien in S_C -Koordinaten Θ (Direktorneigungswinkel), Φ (Azimutwinkel) und δ (Schichtneigungswinkel). \hat{z} deutet die Lage der smektischen Schichtnormalen im Laborkoordinatensystem an.

(iii) Der Winkel, den die Verbindungslinie von \hat{z} nach \hat{n} mit der ϑ_s -Achse einschließt ist der Azimutwinkel Φ (vgl. Abb. 4.2):

$$\frac{\varphi_s}{\sqrt{R^2 - z^2}} = \frac{\varphi_s}{\Theta} = \sin\Phi$$

(iv) Der geometrische Ort aller Direktororientierungen, die sich bei konstantem Tiltwinkel Θ und konstanter Schichtneigung δ ergeben, ist ein Kreis mit dem Mittelpunkt \hat{z} ($\varphi_s = 0$, $|\vartheta_s| = |\delta|$):

$$\varphi_s^2 + (\vartheta_s - \delta)^2 = \Theta^2 \sin^2\Phi + \Theta^2 \cos^2\Phi = \Theta^2$$

Üblicherweise wird angenommen, daß sich der Direktor während des Schaltvorgangs bei konstantem Tiltwinkel Θ und konstantem Schichtneigungswinkel δ um die Schichtnormale \hat{z} dreht und dabei einen Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel 2Θ beschreibt ("Kegelmantelbewegung"). Der Schaltvorgang wird somit durch eine Veränderung des Azimutwinkels Φ , z.B. von -90° nach $+90^\circ$, bei $\Theta, \delta = \text{const.}$, beschrieben. Die Trajektorie dieser Kegelmantelbe-

wegung ist in φ_s, ϑ_s -Koordinaten ein Halbkreis mit Radius Θ und Mittelpunkt \hat{z} ($\varphi_s=0$, $|\vartheta_s| = |\delta|$).

b) Konsequenzen für ein Simulationsverfahren

(i) Die Funktionen $\varphi_s(t)$ und $\vartheta_s(t)$ sind experimentell zugänglich. Wenn der Schichtneigungswinkel δ bekannt ist, lassen sich die Funktionen φ_s, ϑ_s nach Gln. 4.5 a,b in die Funktionen $\Theta(t)$ und $\Phi(t)$ des S_C -Systems transformieren. Mit $\Theta(t)$ und $\Phi(t)$ sind auch deren zeitliche Ableitungen durch numerische Differentiation zugänglich. Durch diese Funktionen kann die Dynamik des Schaltvorganges vollständig beschrieben werden. Sie können als experimentell ermittelte Größen in die Bewegungsgleichungen eingesetzt werden. Die Konstanten und Koeffizienten der Bewegungsgleichungen, die verschiedenen Materialkonstanten entsprechen, lassen sich dann durch eine (nichtlineare) Regression bestimmen.

(ii) Ist der Schichtneigungswinkel δ nicht bekannt oder ändert er sich während des Schaltvorgangs, kann der in (i) aufgezeigte Weg nicht mehr beschritten werden, da die Transformation nicht mehr eindeutig ist. In diesem Fall müssen die Bewegungsgleichungen für Φ, Θ und δ (und ggf. weitere innere Koordinaten) für einen bestimmten Koeffizientensatz gelöst werden. Die Lösungen $\Phi(t)$, $\Theta(t)$ und $\delta(t)$ können dann nach Gln. 4.6 a,b in die Funktionen $\varphi_s(t)$ und $\vartheta_s(t)$ des Laborkoordinatensystems transformiert werden und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Durch Variation der Materialkonstanten (Koeffizienten der Bewegungsgleichungen) läßt sich eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation herstellen. Der entsprechende Koeffizientensatz stellt die tatsächlichen Materialkonstanten dar. Die Lösungsfunktionen $\Phi(t)$, $\Theta(t)$ und $\delta(t)$ lassen sich im Hinblick auf die ablaufenden Bewegungsvorgänge und deren Mechanismus analysieren.

Im Rahmen dieser Untersuchungen hat sich gezeigt, daß für eine Beschreibung des Schaltvorganges bei geeigneten smektischen Schichtstrukturen der Weg (ii) erforderlich ist.

4.2 Modellierung der Direktorkonfiguration von FLC-Zellen

SSFLC-Zellen besitzen im feldfreien Zustand eine nichtuniforme Direktorkonfiguration, bei der sich die Direktororientierung kontinuierlich entlang der Zelldicke ändert (*"splayed states"*, vgl. Kap. 1.3.2). Diese Nichtuniformität des Direktorfeldes kann auf eine elastische Querbiegung, die durch die feste Verankerung des Direktors an den Substratgrenzflächen induziert wird, zurückgeführt werden. Legt man jedoch ein hinreichend starkes elektrisches Feld an, so bildet sich ein einheitlicher Schaltzustand aus, in dem die Zelle optisch uniform erscheint. Optisch uniform bedeutet hierbei, daß sich die optischen Eigenschaften der Zelle auf der Grundlage eines uniformen Direktorfeldes, also mit einer einheitlich orientierten optischen Achse, wie ein Kristall beschreiben läßt. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Direktorkonfiguration der Zelle tatsächlich überall uniform ist, was zwangsläufig implizieren würde, daß die Verankerung des Direktors an den Grenzflächen durch das elektrische Feld aufgebrochen würde. Diese Annahme erscheint aus mehreren Gründen unwahrscheinlich:

(i) Bei Abschalten des elektrischen Feldes bildet sich nach einer gewissen Zeit die gleiche nichtuniforme Konfiguration zurück.

(ii) Ein uniformes Direktorfeld ($\text{grad}(\Phi) = 0$) enthält keine elastische Energie (vgl. Gl. 1.43). Eine realistische, quantitative Beschreibung des Schaltvorgangs - auch der optisch uniform erscheinenden Zelle - ist aber ohne elastische Wechselwirkungen nicht möglich. Dies zeigen nicht nur die Ergebnisse dieser Arbeit, sondern auch Untersuchungen von MACLENNAN et al. [85-89].

Das ambivalente Verhalten der Zelle in Hinblick auf die optische Uniformität ihrer Direktorkonfiguration läßt sich vielmehr als das Ergebnis eines Wechselspiels zwischen elastischen und elektrostatischen Kräften verstehen:

Der Direktor ist an beiden Substratgrenzflächen mit unterschiedlichen azimutalen Orientierungen Φ fest verankert. Hierdurch liegt stets eine Deformation des Direktorfeldes in Form eines konstanten Querbiegungswinkels vor. Im feldfreien Zustand wird die Deformationsenergie minimal, wenn sich die Querbiegung kontinuierlich über die gesamte Zelldicke verteilt ($(\partial\Phi/\partial x)^2$ minimal, s. Gl. 1.43).

Legt man ein elektrisches Feld an, so wird die elektrostatische Energie aus der Wechselwirkung von spontaner Polarisation und elektrischem Feld minimal, wenn sich die spontane Polarisation im gesamten Zellvolumen parallel zum Feld ausrichtet. Ein uniformes Polarisationsfeld bedingt aber wegen $\overline{P}_s = P_0 [\hat{n} \times \hat{z}]$ (Gl. 1.12) ein uniformes Direktorfeld. In der oben beschriebenen Situation kann die Ausbildung uniformer Bereiche und die damit verbundene Minimierung der elektrostatischen Energie nur auf Kosten der elastischen Energie erfolgen, indem die Deformation auf kleinere Bereiche mit entsprechend höherer elastischer Energie ($g_d \sim (\partial\Phi/\partial x)^2$!) zurückgedrängt wird. Ist der Energiegewinn aus der P_s , E-Wechselwirkung sehr groß im Vergleich zum zusätzlichen Aufwand an elastischer Energie, so findet die Querbiegung des Direktors nur noch über sehr kurze Abschnitte der Zelle statt. Wird die Dicke dieser Abschnitte kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, so erscheint die Zelle optisch uniform (MAUGUIN'sche Grenzbedingungen s. [86]). Dieser Grenzfall wird im folgenden als *elektrostatische Dominanz* bezeichnet. Ist der Energiegewinn aus der P_s , E-Wechselwirkung hingegen klein, so wird die Direktorkonfiguration primär durch die elastischen Wechselwirkungen bestimmt (*elastische Dominanz*). In diesem Fall erscheint die Zelle auch bei Anlegen eines elektrischen Feldes und während des Schaltvorgangs optisch nichtuniform. Systeme mit dominierenden elastischen Wechselwirkungen wurden insbesondere von MACLENNAN et al.^[85-88] untersucht.

Im Sinne einer einfachen mathematischen Beschreibung dieses Verhaltens wurde die Direktorkonfiguration der SSFLC-Zelle wie folgt modelliert (vgl. Abb. 4.3):

(1) Die Zelle besitzt, im allgemeinsten Fall, eine Chevron-Struktur mit einem bestimmten Schichtneigungswinkel δ , der innerhalb der Zelle sprunghaft sein Vorzeichen ändert. Die Chevron-Grenzfläche ("ci" in Abb. 4.3) wirkt als lokale Spiegelebene des Direktorfeldes^[74].

(2) Aufgrund der Grenzflächenbedingungen an den Substratoberflächen der verwendeten Zellen, die durch C_2 -Symmetrie miteinander verknüpft sind (parallel geriebene Glasplättchen, vgl. Kap. 1.3.2, 3.1.3), ist der Direktor an der oberen Substratgrenzfläche S unter einem Azimutwinkel Φ_0 fest verankert. Aufgrund der C_2 -Symmetrie beträgt der fest verankerte Azimutwinkel an der unteren Grenzfläche $\pi + \Phi_0$. Somit ist der gesamte Querbiegungswinkel des Direktors innerhalb der Zelle konstant und beträgt π .

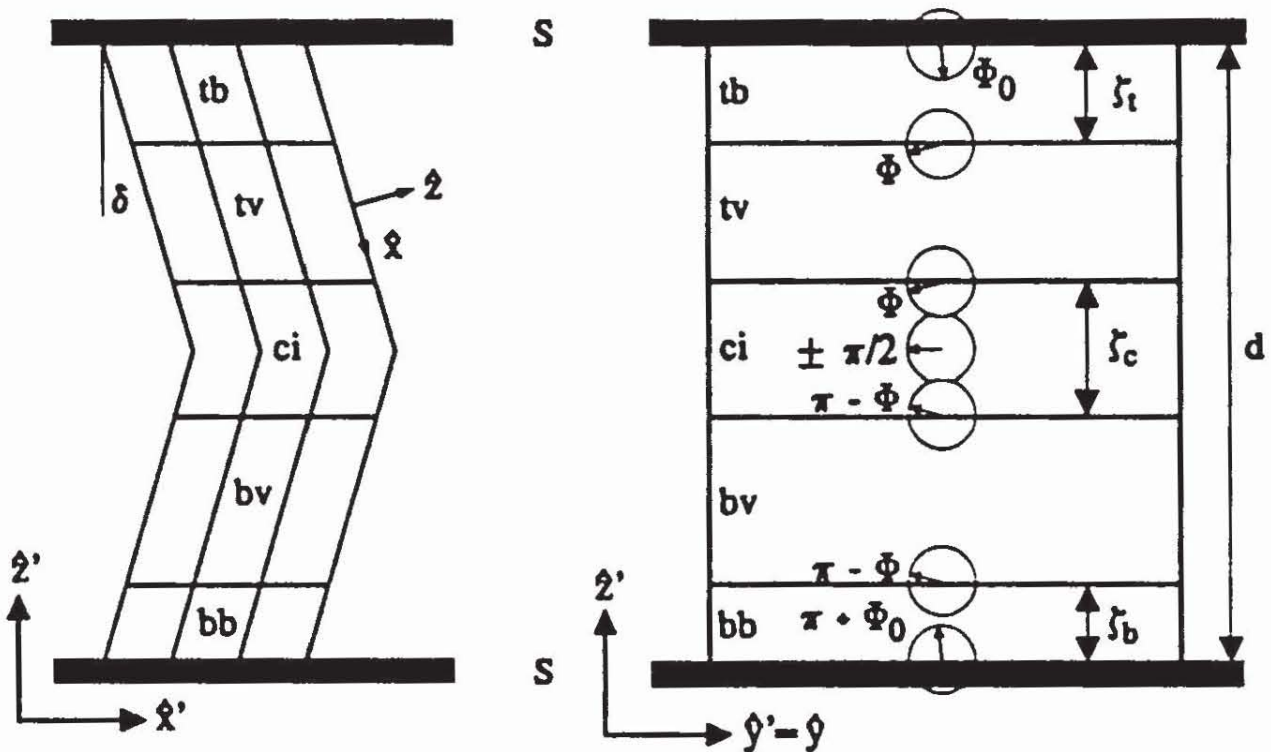


Abb. 4.3: Modellierung der Direktorkonfiguration einer SSFLC-Zelle der Dicke d bei anliegendem elektrischem Feld in verschiedenen Projektionen. ξ_t : Dicke der oberen Grenzschicht tb ; ξ_c : Dicke der Chevrongrenzschicht ci ; ξ_b : Dicke der unteren Grenzschicht bb ; tv , bv : oberer bzw. unterer Volumenbereich; Φ_0 : Verankerungswinkel; Φ : Azimutwinkel in tv ; δ : Schichtneigungswinkel; g : Substrate. Erläuterungen s. Text.

(3) Die Zelle der Dicke d wird in fünf Bereiche bzw. Schichten unterteilt: obere Grenzschicht ("top boundary", tb in Abb. 4.3), oberer Volumenbereich ("top volume", tv), Chevron-Grenzfläche ("chevron interface", ci), unterer Volumenbereich ("bottom volume", bv) und untere Grenzschicht ("bottom boundary", bb). Die Dicke der oberen Grenzschicht beträgt ξ_t , die der unteren Grenzschicht ξ_b und die der Chevron-Grenzschicht ξ_c . Die Dicke der Volumenbereiche ($tv + bv$) ist entsprechend $d - (\xi_t + \xi_c + \xi_b)$ (vgl. Abb. 4.3).

(4) Wenn die Direktororientierung im oberen Volumenbereich einen Azimutwinkel Φ aufweist, so ändert sich die Direktororientierung in der oberen Grenzschicht kontinuierlich von Φ_0 nach Φ (vgl. Abb. 4.3). Da die Chevrongrenzschicht als lokale Spiegelebene wirkt, ändert sich die azimutale Direktororientierung in ihrem Bereich von Φ nach $\pi - \Phi$. Dabei wird $|\Phi| = \pi/2$ durchlaufen. Im unteren Volumenbereich ist die azimutale Orientierung des Direktors somit $\pi - \Phi$. Diese ändert sich im Bereich der unteren Grenzschicht auf den Wert des unteren Verankerungswinkels $\pi + \Phi_0$.

Die Grenzschichten t_b , c_i und b_b sind somit Bereiche mit einer nichtuniformen Direktorkonfiguration, während in den Volumenbereichen t_v und b_v ein uniformes Direktorfeld vorliegt. Die Direktorverteilung in t_b , c_i und b_b wird als linear angenommen. Im Rahmen dieses Modells wird die Direktorkonfiguration der Zelle durch Angabe der Größen Φ , ξ_t , ξ_c und ξ_b vollständig charakterisiert. Die Grenzschichtdicken ξ_t , ξ_c und ξ_b sind, neben Φ , Θ und δ , weitere innere Koordinaten des Systems, die im Hinblick auf die Bewegungsgleichungen berücksichtigt werden müssen.

(5) Die elastische Energie des Systems ist ausschließlich in den Grenzschichten t_b , c_i und b_b mit einer nichtuniformen Direktorkonfiguration ($\partial\Phi/\partial x \neq 0$) lokalisiert. Die uniformen Bereiche t_v und b_v ($\partial\Phi/\partial x = 0$) liefern ausschließlich elektrostatische Energiebeiträge. Der elektrostatische Beitrag der Grenzschichten wird vernachlässigt. (Diese Näherung ist insofern gerechtfertigt, als in den drei nichtuniformen Bereichen stets alle Winkel von Φ bis $\pi + \Phi_0$ durchlaufen werden. Der gesamte elektrostatische Beitrag der drei Schichten hängt somit von Φ_0 ab. Da er praktisch nicht von Φ abhängt, beeinflusst er die Dynamik des Schaltvorgangs kaum und kann in erster Näherung vernachlässigt werden.)

(6) Infolge des Wechselspiels zwischen elektrostatischen und elastischen Kräften kann die Größe der nichtuniformen Bereiche während des Schaltvorgangs variieren, d.h. ξ_t , ξ_c und ξ_b sind zeitlich veränderliche, dynamische Größen. Der Bereich der Querbiegungsdeformation kann somit expandieren oder kontrahieren. Diese Propagation der Querbiegungsdeformation kann nicht beliebig schnell erfolgen, sondern unterliegt formal einer viskosen Dämpfung mit einer Dämpfungskonstanten γ_E .

(7) Eine (mögliche) Verteilung des Direktorneigungswinkels Θ und des Schichtneigungswinkels δ entlang der Zelldicke d wird nicht betrachtet, da es sich hierbei um *harte Deformationen* (vgl. Kap. 1.26) handelt, denen nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

Dieses Modell beschreibt bei Veränderung der Schichtdicken ξ_t , ξ_c und ξ_b in einfacher Weise den Übergang von nichtuniformen in uniforme Direktorkonfigurationen und vice versa: Bei kleinen elektrischen Feldern und/oder bei elastisch dominiertem Verhalten ist

$\xi_t + \xi_c + \xi_b = d$ und die Zelle erscheint optisch nichtuniform. Bei elektrostatisch dominiertem Verhalten hingegen ist $\xi_t + \xi_c + \xi_b \ll d$ und $\xi_t, \xi_c, \xi_b < \lambda_0$. In diesem Fall wird das elektrooptische Verhalten der Zelle praktisch vollständig durch das elektrooptische Verhalten der uniformen Volumenbereiche t_v und b_v beschrieben. Damit erscheint die Zelle optisch als eine Kombination aus zwei uniformen Halbzellen. Die azimuthalen Direktororientierungen Φ bzw. $\pi - \Phi$ der Halbzellen unterscheiden sich nach Transformation in das Laborkoordinatensystem (Gln. 4.6a,b) nur im Vorzeichen ihrer jeweiligen Inklinationwinkel ϑ_s . Da aber der Inklinationwinkel quadratisch in den Retardationsterm der Transmissionsgleichung (s. Gl. 3.30) eingeht, führen die unterschiedlichen azimuthalen Direktororientierungen beider Halbzellen stets zur gleichen Transmission und sind optisch ununterscheidbar.* Mithin erscheint die ganze Zelle bei elektrostatischer Dominanz ($\xi_t + \xi_c + \xi_b \ll d$) als eine einzige, optisch uniforme, doppelbrechende Schicht der Dicke d , deren optische Achse die azimuthale Orientierung Φ aufweist und deren Transmissionsverhalten durch Gl. 3.30 beschrieben wird.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß das hier entwickelte Modell, im Unterschied zu anderen Ansätzen, den Schaltvorgang nicht als reversible Folge von Gleichgewichtszuständen beschreibt. Dieses Vorgehen ist für einen hysteresebehafteten Prozeß, wie den ferroelektrischen Schaltvorgang, gerechtfertigt, da das Stabilitätskriterium $\partial^2 g / \partial \Phi^2 > 0$ nicht während des gesamten Schaltvorgangs erfüllt ist^[9,98]. Während des Schaltvorgangs können stattdessen sehr große Differenzen zwischen den Potentialdichten der einzelnen Bereiche auftreten. Diese führen zu einem Energiefluß innerhalb der Zelle, der durch die Ausbreitung der Querbiegungsdeformation als elastische Welle repräsentiert wird. Die Geschwindigkeit des Energieflusses wird durch die Gruppengeschwindigkeit der elastischen Welle limitiert. Darüberhinaus wird der Energiefluß von einer Energiedissipation, die formal durch eine viskose Dämpfung beschrieben wird, begleitet. Diese Betrachtungsweise führt zu Anknüpfungspunkten an eine jüngst veröffentlichte Arbeit von MACLENNAN, CLARK UND HANDSCHY, in der der Schaltvorgang bei elastischer Dominanz als solitäre Welle (*Soliton*) interpretiert wird^[99].

* Aus diesem Grund kann auch die optische Bestimmung der Direktortrajektorie nur $|\vartheta_s|$ liefern.

4.3 Ansatz für die Potentialdichte einer FLC-Zelle

Auf der Grundlage des im vorangehenden Abschnitt dargelegten Modells der ferroelektrischen Flüssigkristallzelle und der in der Einführung (Kap. 1.2) beschriebenen Eigenschaften der S_C^* -Phase wird ein Ansatz für die Potentialdichte formuliert. Die Potentialdichte g der Zelle bezeichnet das auf das Zellvolumen bezogene Gesamtpotential G der Zelle:

$$g = \frac{1}{V} \int_V g \, dV = \frac{1}{V} G \quad (4.8)$$

Da sich die lokale Potentialdichte während des Schaltvorgangs in einzelnen Bereichen der Zelle unterscheiden kann, muß die Integration abschnittsweise für die in Kap. 4.2 betrachteten Bereiche ausgeführt werden:

$$g = \frac{\int_{tb} g_{tb} \, dV + \int_{tv} g_{tv} \, dV + \int_{ci} g_{ci} \, dV + \int_{bv} g_{bv} \, dV + \int_{bb} g_{bb} \, dV}{\int dV} \quad (4.9)$$

Die Potentialdichte der Zelle ist eine Funktion der inneren Koordinaten Φ (Azimutwinkel des Direktors im oberen Volumenbereich tv), Θ (Direktorneigungswinkel), δ (Schichtneigungswinkel), ξ_t , ξ_c und ξ_b (Schichtdicken der nichtuniformen Bereiche) sowie des anliegenden elektrischen Feldes E :

$$g = f(\Phi, \Theta, \delta, \xi_t, \xi_c, \xi_b, E) \quad (4.10)$$

In der Potentialdichte werden elastische (g_{elast}), elektrostatische (g_{elektr}) und flexoelektrische Energiebeiträge (g_{flexo}) sowie das Landau-Potential (g_{Landau}) und eine Nullpunktsenergie g_0 als additive Konstanten berücksichtigt:

$$g = g_0 + g_{Landau} + g_{elast} + g_{elektr} + g_{flexo} \quad (4.11)$$

Die einzelnen Energiebeiträge werden nun für die in Kap. 4.2 entwickelte Direktorkonfiguration berechnet:

a) *Landau-Potential*

Das Landau-Potential hängt nur vom Ordnungsparameter Θ der S_C° -Phase ab. Θ ist in allen Bereichen der Zelle gleich. Somit ist Gl. 1.26 direkt anwendbar und man erhält:

$$g_{\text{Landau}} = \frac{1}{2} \alpha (T - T_C) \Theta^2 + \frac{1}{4} b \Theta^4 + \frac{1}{6} c \Theta^6 \quad (4.12)$$

b) *Elastische Energie*

Die elastische Energie einer S_C° -Phase hängt bei unterdrückter helicaler Überstruktur ($p \rightarrow \infty$) nach Gl. 1.43 von den partiellen Ableitungen des Azimutwinkels nach den drei Koordinatenrichtungen x, y, z des S_C -Koordinatensystems ab. Transformiert man die in Kap. 4.2 zugrunde gelegte Direktorkonfiguration in das S_C -System, so sind $\partial\Phi/\partial y$ und $\partial\Phi/\partial z$ in *allen* Bereichen null. In den uniformen Bereichen t_v und b_v ist auch $\partial\Phi/\partial x = 0$, während in den nichtuniformen Bereichen t_b, c_i und b_b $\partial\Phi/\partial x \neq 0$ ist. Gl. 1.43 vereinfacht sich somit zu:

$$g_D = \frac{1}{2} k_S \sin^2 \Theta \left[\frac{\partial\Phi}{\partial x} \right]_{y,z}^2 \quad (4.13)$$

Im Laborkoordinatensystem x', y', z' ändert sich der Azimutwinkel Φ räumlich nur entlang der z' -Koordinate. Somit ist $\partial\Phi/\partial x' = \partial\Phi/\partial y' = 0$ und man erhält für das totale Differential $d\Phi$:

$$d\Phi = \left[\frac{\partial\Phi}{\partial z'} \right]_{x',y'} dz' \quad (4.14)$$

Aus der Transformationsgleichung 4.2 resultiert für $y, z = \text{const.}$:

$$dz' = \sin\delta dz - \cos\delta dx \quad (4.15)$$

Ersetzt man dz' in Gl. 4.14 durch Gl. 4.15, so erhält man für $y, z = \text{const.}$:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{y,z} = -\cos \delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z'} \right)_{x',y'} \quad (4.16)$$

Für Gl. 4.13 folgt:

$$g_D = \frac{1}{2} k_s \sin^2 \Theta \cos^2 \delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z'} \right)_{x',y'}^2 \quad (4.17)$$

Da eine lineare Änderung der azimuthalen Direktororientierung entlang ξ_t , ξ_c und ξ_b vorausgesetzt wurde, ist der Gradient $\partial \Phi / \partial z'$ in den einzelnen Abschnitten jeweils konstant und kann direkt aus der in Abb. 4.3 skizzierten Direktorkonfiguration entnommen werden.

Für die elastische Energiedichte der einzelnen Grenzschichten erhält man:

Obere Grenzschicht:

$$g_{D,ib} = \frac{1}{2} k_s \sin^2 \Theta \cos^2 \delta \left(\frac{\Phi - \Phi_0}{\xi_t} \right)^2 \quad (4.18a)$$

Oberer Volumenreich:

$$g_{D,iv} = 0 \quad (4.18b)$$

Chevron-Interface:

$$g_{D,ci} = \frac{1}{2} k_s \sin^2 \Theta \cos^2 \delta \left(\frac{\pi - 2|\phi|}{\xi_c} \right) \quad (4.18c)$$

Unterer Volumenbereich:

$$g_{D,bv} = 0 \quad (4.18d)$$

Untere Grenzschicht:

$$g_{D,bb} = \frac{1}{2} k_s \sin^2 \Theta \cos^2 \delta \left(\frac{\Phi_0 + \Phi}{\xi_b} \right)^2 \quad (4.18e)$$

Berechnet man aus den Gln. 4.18 a-e den Beitrag der elastischen Energie zur gesamten Potentialdichte der Zelle, so erhält man durch Integration nach Gl. 4.9 unter Beachtung von $dV = Adz'$ (A : Querschnittsfläche der Zelle = Elektrodenfläche):

$$\begin{aligned} g_{elast} &= \frac{1}{d} \left[\int_0^{\xi_r} g_{D,rv} dz' + \int_0^{\xi_c} g_{D,ci} dz' + \int_0^{\xi_b} g_{D,bb} dz' \right] \\ &= \frac{k_s \sin^2 \Theta \cos^2 \delta}{2d} \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r} + \frac{(\pi - 2|\Phi|)^2}{\xi_c} + \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b} \right] \end{aligned} \quad (4.19)$$

c) Elektrostatische Energie

Der elektrostatische Energiebeitrag der nichtuniformen Abschnitte tb , ci und bb wird aus den in Kap. 4.2 genannten Gründen vernachlässigt:

$$g_{elektr,tb} = g_{elektr,ci} = g_{elektr,bb} = 0 \quad (4.20)$$

Die elektrische Polarisation \bar{P} der uniformen Volumenbereiche setzt sich aus der spontanen ferroelektrischen Polarisation \bar{P}_s und der induzierten dielektrischen Polarisation \bar{P}_{ind} zusammen:

$$\bar{P} = \bar{P}_s + \bar{P}_{ind} \quad (4.21)$$

Die induzierte Polarisation wiederum beinhaltet hochfrequente Anteile (Elektronenpolarisation, Rotationsbeiträge) sowie dielektrische Inkremente der kollektiven Moden (vgl. Kap. 1.2.5). In einem elektrischen Feld führt die gesamte dielektrische Verschiebung \bar{D}

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P}_{ind} + \bar{P}_s \\ &= \epsilon_0 \epsilon_r \bar{E} + \bar{P}_s = \epsilon \bar{E} + \bar{P}_s \end{aligned} \quad (4.22)$$

zur elektrostatischen Energiedichte:

$$\begin{aligned} g_{elektr} &= - \int_0^{\bar{E}} \bar{D} \cdot d\bar{E} \\ &= - \int_0^{\bar{E}} (\epsilon \bar{E}) \cdot d\bar{E} - \int_0^{\bar{E}} \bar{P}_s \cdot d\bar{E} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Das erste Integral der Summe in Gl. 4.23 beschreibt den aus der Wechselwirkung zwischen induzierter Polarisation und elektrischem Feld resultierenden dielektrischen Energiebeitrag g_{diel} :

$$g_{diel} = - \int_0^{\bar{E}} (\epsilon \bar{E}) \cdot d\bar{E} \quad (4.24)$$

während das zweite Integral die Energiedichte g_{ferro} der Wechselwirkung zwischen spontaner Polarisation und elektrischem Feld liefert:

$$g_{ferro} = - \int_0^{\bar{E}} \bar{P}_s \cdot d\bar{E} \quad (4.25)$$

Das elektrische Feld \bar{E} liegt in z' -Richtung des Laborkoordinatensystems, senkrecht zur Substratebene, an:

$$\bar{E}(x', y', z') = (0, 0, E) \quad (4.26)$$

Transformiert man mit Gl. 4.2 \bar{E} in das S_C -System, so erhält man:

$$\bar{E}(x, y, z) = E(-\cos\delta, 0, \sin\delta) \quad (4.27)$$

(i) *Ferroelektrischer Beitrag zur elektrostatischen Energiedichte:*

Die spontane Polarisation eines uniformen Bereichs wird durch Gl. 1.12 beschrieben:

$$\bar{P}_s = P_0[\ell \times A]$$

Für den oberen Volumenbereich tv mit azimuthaler Direktororientierung Φ liefert Gl. 1.12 im S_C -Koordinatensystem:

$$\bar{P}_s = P_0 \left[\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sin\Theta \cos\Phi \\ \sin\Theta \sin\Phi \\ \cos\Theta \end{pmatrix} \right] = P_0 \sin\Theta \begin{pmatrix} -\sin\Phi \\ \cos\Phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Die entsprechende Potentialdichte $g_{ferro,tv}$ ist nach Gln. 4.25 und 4.27:

$$\begin{aligned} g_{ferro,tv} &= -P_0 E \sin\Theta \begin{pmatrix} -\sin\Phi \\ \cos\Phi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\cos\delta \\ 0 \\ \sin\delta \end{pmatrix} \\ &= -P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi \end{aligned} \quad (4.29)$$

Analog erhält man für den unteren Volumenbereich bv mit azimuthaler Orientierung $\pi - \Phi$:

$$\begin{aligned} g_{ferro,bv} &= -P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin(\pi - \Phi) \\ &= -P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi \end{aligned} \quad (4.30)$$

Die aus der \vec{P}_s , \vec{E} -Wechselwirkung resultierende Potentialdichte ist also in beiden Volumenbereichen gleich. Ihren Beitrag zur gesamten Potentialdichte der Zelle erhält man aus Gl. 4.20, 4.29 und 4.30 nach Gl. 4.9:

$$g_{ferro} = - \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi \quad (4.31)$$

(ii) *Dielektrischer Beitrag zur elektrostatischen Potentialdichte:*

Zur Berechnung der dielektrischen Potentialdichte g_{diel} nach Gl. 4.24 muß die tensorielle Dielektrizitätskonstante ϵ im S_C -Koordinatensystem formuliert werden. Der ϵ -Tensor der S_C^* -Phase setzt sich aus einem Tensor ϵ_{HF} , der hochfrequente Anteile aus der Elektronenpolarisierbarkeit sowie intra- und intermolekulare Molekülrotationen (*individuelle Moden*) enthält, und einen Tensor ϵ_{koll} , der die Beiträge der *kollektiven Moden* (Soft-mode, GOLDSTONE-Mode) beschreibt, zusammen (vgl. Kap. 1.2.5):

$$\epsilon = \epsilon_{HF} + \epsilon_{koll} \quad (4.32)$$

Die Hauptachsen der Tensoren ϵ_{HF} und ϵ_{koll} sind nicht identisch. In einer achiralen S_C -Phase ist $\epsilon_{koll} = 0$.

Hauptachsenrichtungen des dielektrischen Tensors ϵ_{HF} sind in der S_C^* -Phase die Richtung des Direktors \hat{n} , die Richtung der spontanen Polarisation \hat{P}_s (Richtung der C_2 -Drehachse) und die zu \hat{n} und \hat{P}_s senkrechte Richtung $\hat{b} = \hat{n} \times \hat{P}_s$ [1,99,100]. In dem durch das Dreibein \hat{b} , \hat{P}_s und \hat{n} definierten Koordinatensystem lautet der biaxiale dielektrische Tensor mit den Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 (in \hat{b} -Richtung), ϵ_2 (in \hat{P}_s -Richtung) und ϵ_3 (in \hat{n} -Richtung):

$$\epsilon_{HF}(\hat{b}, \hat{P}_s, \hat{n}) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Mit der uniaxialen Näherung $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon (= \epsilon_{\perp})$ und $\epsilon_3 = \epsilon + \Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) erhält man:

$$\epsilon_{HF}(\hat{b}, \hat{P}_s, A) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon + \Delta\epsilon \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

Transformiert man den Tensor (4.34) in das S_C -Koordinatensystem x, y, z , so erhält man in Abhängigkeit von der Direktororientierung Φ , Θ der S_C° -Phase:

$$\epsilon_{HF}(x, y, z) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon + \Delta\epsilon \sin^2\Theta \cos^2\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin^2\Theta \sin 2\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Phi \\ \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin^2\Theta \sin 2\Phi & \epsilon + \Delta\epsilon \sin^2\Theta \sin^2\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \sin\Phi \\ \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \cos\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \sin\Phi & \epsilon + \Delta\epsilon \cos^2\Theta \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Die Hauptachsenrichtungen des Tensors ϵ_{koll} lassen sich durch folgende Überlegungen erhalten: Nach den in Kap. 1.2.5 dargelegten Vorstellungen induziert ein elektrisches Feld parallel zur Richtung \hat{P}_s der spontanen Polarisation über eine Beeinflussung der Soft-Mode Fluktuationen (dielektrisches Inkrement $\Delta\epsilon_s$) eine Polarisation $\bar{P}_{ind,koll}$, die ebenfalls parallel zu \hat{P}_s liegt:

$$\bar{P}_{ind,koll} = \epsilon_0 (\Delta\epsilon_s - 1) \bar{E} \quad (\bar{E} \parallel \hat{P}_s) \quad (4.36a)$$

Ebenso induziert ein Feld senkrecht zu \hat{P}_s , also in Richtung des \hat{c} -Direktors (vgl. Abb.4.4), via Kopplung mit der Goldstone-Mode (dielektrisches Inkrement $\Delta\epsilon_G$) eine Polarisation $\bar{P}_{ind,koll}$ in Richtung des \hat{c} -Direktors:

$$\bar{P}_{ind,koll} = \epsilon_0 (\Delta\epsilon_G - 1) \bar{E} \quad (\bar{E} \parallel \hat{c}) \quad (4.36b)$$

Das elektrische Feld und der durch die kollektiven Moden verursachte Polarisationsbeitrag sind also in den Richtungen \hat{P}_s und \hat{c} kollinear. Folglich sind \hat{P}_s und \hat{c} Hauptachsenrichtungen von ϵ_{koll} . Die Orthogonalität liefert als dritte Hauptachsenrichtung die smektische

Schichtnormale \hat{z} . Somit lautet der Dielektrizitätstensor der kollektiven Moden ϵ_{koll} in dem durch \hat{c} , \hat{P}_s und \hat{z} definierten Hauptachsensystem:

$$\epsilon_{koll}(\hat{c}, \hat{P}_s, \hat{z}) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \Delta\epsilon_G & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\epsilon_s & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

Transformation in das S_C -System liefert:

$$\epsilon_{koll}(x, y, z) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \Delta\epsilon_G \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_s \sin^2\Phi & \frac{1}{2}(\Delta\epsilon_G - \Delta\epsilon_s) \sin 2\Theta & 0 \\ \frac{1}{2}(\Delta\epsilon_G - \Delta\epsilon_s) \sin 2\Phi & \Delta\epsilon_G \sin^2\Phi + \Delta\epsilon_s \cos^2\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

Unter Berücksichtigung der individuellen (ϵ_{HF}) und kollektiven (ϵ_{koll}) Moden ergibt sich somit für den gesamten ϵ -Tensor der S_C^* -Phase in Abhängigkeit von der Direktororientierung Φ , Θ und den dielektrischen Konstanten bzw. Inkrementen ϵ ($= \epsilon_{\perp}$), $\Delta\epsilon$ ($= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$), $\Delta\epsilon_G$ und $\Delta\epsilon_s$ im S_C -Koordinatensystem:

$$\epsilon = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon + \Delta\epsilon \sin^2\Theta \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_G \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_s \sin^2\Phi & \frac{1}{2}(\Delta\epsilon \sin^2\Theta + \Delta\epsilon_G - \Delta\epsilon_s) \sin 2\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \cos\Phi \\ \frac{1}{2}(\Delta\epsilon \sin^2\Theta + \Delta\epsilon_G - \Delta\epsilon_s) \sin 2\Phi & \epsilon + (\Delta\epsilon \sin^2\Theta + \Delta\epsilon_G) \sin^2\Phi + \Delta\epsilon_s \cos^2\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \sin\Phi \\ \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \cos\Phi & \frac{1}{2}\Delta\epsilon \sin 2\Theta \sin\Phi & \epsilon + \Delta\epsilon \cos^2\Theta \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Für die dielektrische Energiedichte im oberen Volumenbereich t_v mit azimuthaler Direktororientierung Φ erhält man mit Gln. 4.24 und 4.27 nach Ausführung der Matrixmultiplikation

und Integration:

$$g_{diel,rv} = -\frac{1}{2} \left[\epsilon + \Delta\epsilon (\sin^2\Theta \cos^2\delta \cos^2\Phi + \cos^2\Theta \sin^2\delta - \frac{1}{2} \sin 2\Theta \sin 2\delta \cos\Phi) + \Delta\epsilon_G \cos^2\Phi \cos^2\delta + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi \cos^2\delta \right] \epsilon_0 E^2 \quad (4.40)$$

Im unteren Volumenbereich ist die azimutale Direktororientierung $\pi - \Phi$. Gleichzeitig ändert der Schichtneigungswinkel sein Vorzeichen. Da $\sin(\pi - \Phi) = \sin\Phi$, $\cos(\pi - \Phi) = -\cos\Phi$, $\sin(-\delta) = -\sin\delta$ und $\cos(-\delta) = \cos\delta$ ist die dielektrische Potentialdichte des unteren Volumenbereichs gleich der des oberen Volumenbereichs:

$$g_{diel,bv} = g_{diel,rv} \quad (4.41)$$

Der dielektrische Beitrag zur gesamten Potentialdichte der Zelle ist (Gl. 4.9):

$$g_{diel} = - \left[1 - \frac{\xi_t + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left[(\Delta\epsilon_G \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \cos^2\delta + \Delta\epsilon (\sin^2\Theta \cos^2\delta \cos^2\Phi + \cos^2\Theta \sin^2\delta - 1/2 \sin 2\Theta \sin 2\delta \cos\Phi) + \epsilon \right] \quad (4.42)$$

Betrachtet man in Gl. 4.42 den aus der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ resultierenden Anteil, so ist dieser für übliche Werte von Θ und δ ($\Phi < 15^\circ$, $|\delta| < 10^\circ$) sehr klein im Vergleich zu den kollektiven Beiträgen. Ebenso ist üblicherweise $\epsilon \ll \Delta\epsilon_G, \Delta\epsilon_S$ (vgl. Kap. 1.2.5). Es gilt somit unter Vernachlässigung der individuellen Moden näherungsweise:

$$g_{diel} = - \left[1 - \frac{\xi_t + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2\delta (\Delta\epsilon_G \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \quad (4.43)$$

(für kleine $\Theta, |\delta|$)

d) Flexoelektrischer Beitrag zur Potentialdichte

Der flexoelektrische Beitrag zur Potentialdichte einer FLC-Zelle mit Chevron-Struktur, die einen Querbiegungswinkel des Direktors von π entlang der Zelldicke d aufweist ist 0:

$$g_{flexo} = 0 \quad (4.44)$$

Dieses Ergebnis läßt sich durch folgende Rechnung zeigen:

Betrachtet man das Direktorfeld der FLC-Zelle wie ein nematisches Direktorfeld, so liefert die Querbiegung des Direktors nach Gl. 1.44 eine flexoelektrische Polarisation:

$$\bar{P}_d = e_s (\nabla \cdot \hat{n}) \hat{n}$$

Betrachtet man ein *beliebiges* Direktorfeld, bei dem der Azimutwinkel eine Funktion $\Phi(z')$ der z' -Achse des Laborkoordinatensystems ist, so ist die Direktorposition \hat{n} in Abhängigkeit von z' :

$$\hat{n}(z') = \begin{pmatrix} \sin\Theta \cos[\Phi(z')] \\ \sin\Theta \sin[\Phi(z')] \\ \cos\Theta \end{pmatrix}$$

und der Gradient

$$\nabla \cdot \hat{n}(z') = -\sin\Theta \sin[\Phi(z')] \left[\frac{\partial \Phi}{\partial z'} \right]_{x', y'}$$

Mit einem elektrischen Feld $\bar{E} = E(-\cos, 0, \sin\delta)$ (Gl. 4.27) erhält man für die flexoelektrische Potentialdichte an der Stelle z' :

$$g'_{flexo}(z') = - \int_0^{\bar{E}} \bar{P}_d(z') d\bar{E}$$

$$= - \frac{e_s E}{2} (\sin^2\Theta \cos\delta \sin[\Phi(z')] - \sin 2\Theta \sin\delta \sin\Phi) \left[\frac{\partial\Phi}{\partial z'} \right]_{x',y'}$$

Zur Berechnung des flexoelektrischen Beitrag zur Potentialdichte der Zelle ist die Integration auszuführen:

$$g_{flexo} = \frac{1}{d} \int_0^d g'_{flexo}(z') dz'$$

$$= - \frac{e_s E}{2d} \int_0^d (\sin^2\Theta \cos\delta \sin 2\Phi - \sin 2\Theta \sin\delta \sin\phi) \left[\frac{\partial\Phi}{\partial z'} \right]_{x',y'} dz'$$

Substituiert man $d\Phi = (\partial\Phi/\partial z') \cdot dz'$ und beachtet $\Phi(z'=0) = \Phi_0$ und $\Phi(z'=d) = \pi + \Phi_0$, so erhält man:

$$g_{flexo} = - \frac{e_s E}{2d} \int_{\Phi_0}^{\pi+\Phi_0} (\sin^2\Theta \cos\delta \sin 2\Phi - \sin 2\Theta \sin\delta \sin\Phi) d\Phi$$

Bei der Ausführung der Integration ist zu beachten, daß sich aufgrund der Chevron-Struktur bei $\Phi = \pm \pi/2$ das Vorzeichen des Schichtneigungswinkels sprunghaft ändert (s. Kap. 4.2). Daher muß die Integration in zwei Teilschritten durchgeführt werden:

$$\begin{aligned}
 g_{flexo} &= - \frac{e_s E}{2d} \left[\int_{\Phi_0}^{\frac{\pi}{2}} \left(\sin^2\theta \cos\delta \sin 2\Phi - \sin 2\theta \sin\delta \sin\Phi \right) d\Phi \right. \\
 &\quad \left. + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi+\Phi_0} \left(\sin^2\theta \cos(-\delta) \sin 2\Phi - \sin 2\theta \sin(-\delta) \sin\Phi \right) d\Phi \right] \\
 &= + \frac{e_s E}{2d} \left[+ \frac{1}{2} \sin^2\theta \cos\delta (1 - \sin 2\Phi_0) + \sin 2\theta \sin\delta \cos\Phi_0 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \sin^2\theta \cos\delta (\sin(2\pi+2\Phi_0) - 1) + \sin 2\theta \sin\delta \cos(\pi+\Phi_0) \right] \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Da die in Kap. 4.2 zugrunde gelegte Direktorkonfiguration einen Gesamtquerbiegungswinkel von π und eine Chevronstruktur aufweist, ist dieses Ergebnis auf den hier betrachteten Fall anwendbar.

e) *Potentialdichte der Zelle*

Das in Kap. 4.2 beschriebene Modell der Zelle liefert mit den Gln. 4.11, 4.12, 4.19, 4.23, 4.31, 4.43 und 4.44 für die gesamte Potentialdichte der Zelle:

$$\begin{aligned}
 g &= g_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_C) \theta^2 + \frac{1}{4} b \theta^4 + \frac{1}{6} c \theta^6 \\
 &\quad + k_s \frac{\sin^2\theta \cos^2\delta}{2d} \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r} + \frac{(\pi - 2|\Phi|)^2}{\xi_c} + \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b} \right] \\
 &\quad - \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \left[P_0 E \sin\theta \cos\delta \sin\Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2\delta (\Delta\epsilon_G \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \right]
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

Gl. 4.45 beschreibt die Potentialdichte als Funktion der inneren Koordinaten Θ , Φ , δ , ξ_t , ξ_c , ξ_b und des angelegten Feldes E . Die Größen α , T_C , b , c , k_S , P_0 , $\Delta\epsilon_G$ und $\Delta\epsilon_S$ sind substanzspezifische Größen der betreffenden S_C^* -Phasen. Der Verankerungswinkel Φ_0 resultiert aus der spezifischen Wechselwirkung zwischen der jeweiligen S_C^* -Phase und den verwendeten Substratoberflächen.

4.4 Bewegungsgleichungen und Simulationsverfahren

Mit der Potentialfunktion (4.45) und der Einführung von Trägheits- und Dissipationstermen können die Bewegungsgleichungen des Systems aufgestellt werden. Betrachtet man alle Bewegungen als trägheitsfrei, so erhält man aus dem Drehmoment- bzw. Kräftegleichgewicht für die verschiedenen inneren Koordinaten die Bewegungsgleichungen:

$$\gamma_{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \Theta} \right] \quad (4.46a)$$

$$\gamma_{\Phi} \sin^2 \Theta \frac{d\Phi}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \Phi} \right] \quad (4.46b)$$

$$\gamma_{\delta} \frac{d\delta}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \delta} \right] \quad (4.46c)$$

$$\gamma_{\zeta} \frac{d\zeta_r}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \zeta_r} \right] \quad (4.46d)$$

$$\gamma_{\zeta} \frac{d\zeta_c}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \zeta_c} \right] \quad (4.46e)$$

$$\gamma_{\zeta} \frac{d\zeta_b}{dt} = - \left[\frac{\partial g}{\partial \zeta_b} \right] \quad (4.46f)$$

γ_{Θ} , γ_{Φ} , γ_{δ} und γ_{ζ} sind hydrodynamische Dissipationskoeffizienten ("Viskositäten") für die Bewegung des Direktors in Φ und Θ , der Schichtbewegung in δ und die Ausbreitung der

Querbiegsdeformation in ξ . Der Dissipationsterm für die azimutale Bewegung des Direktors in Gl. 4.46b ist proportional zu $\sin^2\Theta$, da die vom Direktor bei der azimutalen Bewegung überstrichene Kegelmantelfläche mit $\sin^2\Theta$ anwächst ("Skalierungsgesetz der Rotationsviskosität" [21,102]). Die Größe

$$\gamma_{eff} = \gamma_{\Phi} \sin^2\Theta \quad (4.47)$$

wird als effektive Rotationsviskosität einer S_C bzw. S_C^* Phase bezeichnet. Die partiellen Differentiationen der Potentialdichte nach den inneren Koordinaten, die in den Bewegungsgleichungen 4.46 a-e auftreten, können anhand der Potentialfunktion (Gl. 4.45) analytisch durchgeführt werden (Anhang III).

Nach Ausführung der partiellen Differentiationen kann das Differentialgleichungssystem 4.46 a-e für einen vorgegebenen Feldverlauf $E(t)$ und für einen vorgegebenen Parametersatz, d.h. bestimmte Werte der Substanz- und Zellkonstanten, numerisch gelöst werden. Für die numerische Lösung wurde ein *Runge-Kutta Algorithmus 4. Ordnung* [103] gewählt.

Die Lösungen einer Differentialgleichung bzw. eines Differentialgleichungssystems hängen von den Start- bzw. Randbedingungen ab, d.h. den Werten von Φ , Θ , δ , ξ_t , ξ_c und ξ_b zum Zeitpunkt $t=0$. Wählt man jedoch, wie bei den experimentellen Verfahren, ein periodisches elektrisches Feld $E(t)$, so brauchen die Startbedingungen nur ungefähr abgeschätzt zu werden. Rechnet man den Schaltvorgang über mehrere Perioden T des elektrischen Feldes, so findet man nach Abklingen von Einschwingvorgängen ebenfalls periodische Lösungsfunktionen $\Phi(t) = \Phi(t+T)$, $\Theta(t) = \Theta(t+T)$ usw. mit stationären Startwerten am Beginn jeder Feldperiode. Da auch der experimentell beobachtete Schaltvorgang periodisch mit der Feldperiode T verläuft, sind stets diese periodischen Lösungsfunktionen gemeint, wenn im folgenden die "Lösungen der Bewegungsgleichungen" diskutiert werden. Zur Kontrolle des Verfahrens muß jeweils überprüft werden, ob die Rechnung, ausgehend von unterschiedlichen Startbedingungen, die gleichen periodischen Lösungsfunktionen liefert. Im Rahmen des verwendeten Modells geben die Lösungen der Bewegungsgleichungen $\Phi(t)$, $\Theta(t)$, $\delta(t)$, $\xi_t(t)$, $\xi_c(t)$ und $\xi_b(t)$ eine vollständige Beschreibung der Direktorkonfiguration der Zelle und ihrer dynamischen Veränderungen im elektrischen Feld $E(t)$ als Funktion der Zeit wieder. Anhand der Lösungsfunktionen $\xi_t(t)$, $\xi_c(t)$ und $\xi_b(t)$ kann überprüft werden, ob die Bedingung optischer Uniformität

$$\zeta_t(t) + \zeta_c(t) + \zeta_b(t) \ll d$$

zu jedem betrachteten Zeitpunkt t erfüllt ist. Die Lösungsfunktionen $\Phi(t)$, $\Theta(t)$ und $\delta(t)$ werden dann mit Gln. 4.6a,b in das Laborkoordinatensystem transformiert und man erhält den berechneten Zeitverlauf des Projektions- und Inklinationwinkels $\varphi_s(t)$ bzw. $\vartheta_s(t)$ in den uniformen Bereichen der Zelle. Die Auftragung von zeitgleichen φ_s, ϑ_s -Werten in einem φ_s, ϑ_s -Koordinatensystem liefert die berechnete Direktortrajektorie. Ferner kann aus den Funktionen $\varphi_s(t)$ und $\vartheta_s(t)$ mit Gl. 3.30 der zeitliche Transmissionsverlauf der Zelle für die im Experiment angelegte Feldfunktion $E(t)$ und die gewählte Zellorientierung φ_0 berechnet werden. Damit läßt sich das elektrooptische Verhalten der Zelle simulieren.

Durch Variation des Konstantensatzes wird versucht, eine Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der Simulation herzustellen. Der Konstantensatz, der schließlich zur Übereinstimmung führt, enthält die Material- und Zellkonstanten ($a, b, c, K_s, \Phi_0, P_0, \Delta\epsilon_S, \Delta\epsilon_G, \gamma_\Theta, \gamma_\Phi, \gamma_\delta, \gamma_\xi$) des untersuchten Systems. Die entsprechenden Lösungsfunktionen $\Phi(t)$, $\Theta(t)$, $\delta(t)$, $\xi_t(t)$, $\xi_c(t)$ und $\xi_b(t)$ beschreiben den Schaltvorgang im S_C -Koordinatensystem und können im Hinblick auf den Mechanismus des Schaltvorgangs interpretiert werden. Die Simulationsrechnungen wurden auf einer Workstation (Hewlett-Packard 9000/382, Prozessor: Motorola MC 68040) durchgeführt.

Die Genauigkeit der Konstantenbestimmung läßt sich aufgrund der Komplexität des Verfahrens nur schwer in einer quantitativen Fehlerrechnung bestimmen. Sie läßt sich aber mit folgender Überlegung abschätzen: Die Messung des Transmissionsverlaufs liefert pro Feldperiode 1000 Meßwerte. Die experimentelle Bestimmung der Trajektorie benötigt zwei Transmissionskurven und basiert somit auf insgesamt 2000 Meßwerten. Von diesen 2000 Meßwerten liegen typischerweise ca. 600 im Bereich der eigentlichen Schaltvorgänge (vgl. Transmissionskurven in Kap. 5 und Kap. 6). Es liegen also ca. 600 Meßwerte vor, die die experimentell bestimmte Trajektorie liefern. Diese 600 Meßwerte werden im Simulationsverfahren durch insgesamt 12 Material- und Zellkonstanten beschrieben. Pro "Fitparameter" fließen also ca. 50 Meßwerte in die Bestimmung ein. Dieses Verhältnis läßt eine gute Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Konstantenbestimmung erwarten (bei Einkristallstrukturanalysen gelten 5 – 10 Reflexe pro Variable (Atomkoordinate etc.) als solide Basis einer Strukturbestimmung). Zudem läßt sich die Genauigkeit des Verfahrens weiter steigern: Die Werte der verschiedenen Konstanten sollten im wesentlichen nur von der Temperatur und

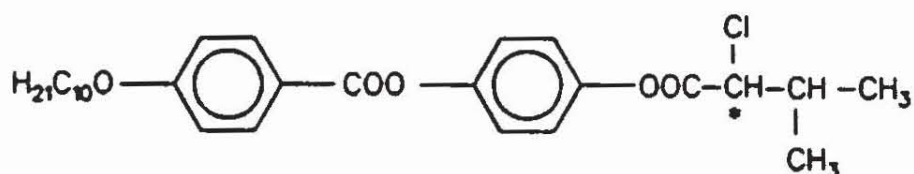
nicht von der Anregungsfunktion $E(t)$ abhängen*. Bestimmt man daher die Trajektorien bei konstanter Temperatur für verschiedene Feldverläufe $E(t)$, so müssen alle Messungen grundsätzlich mit einem einzigen Konstantensatz konsistent beschreibbar sein. Hierdurch wird die Genauigkeit der Methode erheblich gesteigert. Verwendet man z.B. Messungen bei vier verschiedenen Feldamplituden und vier verschiedenen Feldfrequenzen für die Bestimmung, so erhöht sich das Verhältnis Fitparameter : Meßwert auf 1.400. Damit ist eine zuverlässige Bestimmung gewährleistet.

*Eine Ausnahme bildet hier das dielektrische Inkrement der Goldstone Mode $\Delta\epsilon_G$, welches bei hohen Feldfrequenzen und Feldamplituden unterdrückt wird

5 Untersuchungen zum Schaltvorgang in der S_C^* Phase eines niedermolekularen Systems: MCBDBPE

5.1 Untersuchtes System

Die Untersuchungen zum Schaltvorgang in der S_C^* Phase einer niedermolekularen Verbindung wurden an einem flüssigkristallinen Benzoesäurephenylester, dem 4-(Decyloxy)-benzoesäure-[4-[(S)-(+)-(2-chlor-3-methylbutyryloxy)]-phenylester* ("MCBDBPE") durchgeführt.



MCBDBPE

Die Synthese und eine allgemeine Charakterisierung dieser Verbindung ist bei MOHR et al.^[104] beschrieben. Bezüglich der Phasenabfolge dieser Verbindung finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. MOHR et al.^[104] geben die Phasenfolge mit

kristallin · (S_C^*) · 45 °C · S_A^* · 68 °C · N^* · 70 °C · BP · 72 °C · isotrop

an, während die Phasenfolge nach Herstellerangaben^[105]

kristallin · (S_C^*) · 45.8 °C · S_A^* · 67 °C · isotrop

lautet. In den hier verwendeten 4 µm dicken Zellen zeigte die Substanz bei polarisationsmikroskopischer Beobachtung die Phasenabfolge:

kristallin · (S_C^*) · 44 °C · S_A^* · 65 °C · isotrop

Diese Werte entsprechen im wesentlichen den Herstellerangaben. Die cholesterische (N^*) und die Blaue Phase (BP), die von MOHR et al.^[104] beschrieben wurden, konnten weder

*Fa. Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim, 96 %-ige Reinheit

polarisationsmikroskopisch, noch mit der registrierenden Differenzkalorimetrie (DSC) beobachtet werden. Die S_A^* und die S_C^* Phase treten nur in der Unterkühlung auf (monotropes Phasenverhalten). Bei 40 °C kann die S_C^* Phase in einer 4 μm Zelle ca. 2 Stunden beobachtet werden, bevor die Kristallisation beginnt. Der Phasenübergang von der S_A^* in die S_C^* Phase wird bei ca. 44 °C beobachtet. Leichte Fluktuationen und Veränderungen (*"pre-transitional effects"*) der polarisationsmikroskopischen Textur der S_A^* Phase können jedoch bereits unterhalb von ca. 46 °C beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtswertes des Direktorneigungswinkels $\Theta_0 = \Theta(E=0)$ der S_C^* Phase wurde ohne anliegendes elektrisches Feld röntgenographisch bestimmt. Die Resultate finden sich in Tab. 5.1. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation P_s und der effektiven Rotationsviskosität γ_{eff} (s. Gl. 4.47) wurden von DIERKING^[41] aus Polarisationsumkehrstrommessungen bzw. Schaltzeitmessungen bestimmt (s. Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Temperaturabhängigkeit des Direktorneigungswinkels Θ_0 , der spontanen Polarisation P_s und der effektiven Rotationsviskosität γ_{eff} des MCBDBPE

$T / ^\circ\text{C}$	$\Theta_0 / ^\circ$	$P_s / \text{nC cm}^{-2} *$	$\gamma_{\text{eff}} / \text{m Pa s} *$
39.5	14.0	-	-
40.0	13.2	- 43	25
40.5	12.7	- 40	-
41.0	11.8	- 38	20
41.5	11.1	- 35	-
42.0	10.2	- 32	15
42.5	9.0	- 29	13
43.0	7.5	- 23	9
43.5	4.4	- 16	7
44.0	> 0.5	- 9	4
45.0	0.0	0	0

*Die Werte wurden aus DIERKING^[41] entnommen. Bei den Werten für die effektive Rotationsviskosität γ_{eff} wurde der Skalierungsfaktor 1/1.8^[21] berücksichtigt.

5.2 Uniformität des Schaltvorgangs

Grundlegende Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Meßverfahrens zur Bestimmung von Direktortrajektorien (Kap. 3.1) ist ein optisch uniformes Schaltverhalten. Die optische Uniformität des Schaltvorgangs läßt sich für das hier untersuchte System durch verschiedene Messungen experimentell bestätigen:

a) Transmissionsverhalten während des Schaltvorgangs bei unterschiedlichen Zellorientierungen φ_0 :

Wie in Kap 1.3.2 erläutert wurde, unterscheiden sich optisch uniforme und optisch nichtuniforme Direktorkonfigurationen in ihrem polarisationsoptischen Verhalten: Läßt sich eine Direktorkonfiguration zwischen gekreuzten Polarisatoren unabhängig von der gewählten Lichtwellenlänge in eine Dunkelstellung bringen, so ist sie (optisch) uniform. Findet sich keine Dunkelstellung, so ist sie nichtuniform. Abb.5.1b zeigt optische Antworten einer $3.6 \mu\text{m}$ Zelle auf eine Feldumkehrflanke eines $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeldes (Abb. 5.1a) bei verschiedenen Zellorientierungen φ_0 zwischen gekreuzten Polarisatoren. Durch Veränderung der Zellorientierung läßt sich die Zelle zu jedem Zeitpunkt während des Schaltvorgangs in eine Dunkelstellung bringen (Abb. 5.1b). Die Existenz und das zeitliche Auftreten der Dunkelstellung ist bei fester Zellorientierung unabhängig von der Lichtwellenlänge (Abb. 5.1c). Dies bedeutet aber, daß während des Schaltvorgangs eine Folge optisch uniformer Direktorkonfigurationen durchlaufen wird. Somit kann der gesamte Schaltvorgang als optisch uniforme Direktororientierung beschrieben werden.

b) Dynamik der Bildung nichtuniformer Direktorkonfigurationen:

In Abb. 5.2 ist eine Messung gezeigt, die Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit erlaubt, mit der sich nichtuniforme Direktorkonfigurationen in einer $4 \mu\text{m}$ Zelle ausbilden. Zu Beginn der Messung (0 - 1 sec) liegt kein elektrisches Feld an (Abb. 5.2a) und die Zelle weist eine ausgeprägte nichtuniforme Direktorkonfiguration (Kap. 1.3.2) auf, die eine hohe Transmission besitzt (Abb. 5.2b) und durch Änderung der Zellorientierung nicht in Dunkelstellung gebracht werden kann. Zwischen $t = 1 \text{ s}$ und $t = 2 \text{ s}$ wird ein $6 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld angelegt (Abb.5.2a), das zu elektrooptischen Schaltvorgängen zwischen uniformen Schaltzuständen führt (Abb. 5.2b). Wird das elektrische Feld bei $t = 2 \text{ s}$ abgeschaltet (Abb.5.2a), so benötigt die Zelle, ausgehend vom uniformen Schaltzustand, über 2 Sekunden, bis sich die anfangs vorliegende nichtuniforme Direktorkonfiguration erneut ausgebildet hat. Diese Zeitspanne ist um drei Zehnerpotenzen größer, als die Dauer eines einzelnen

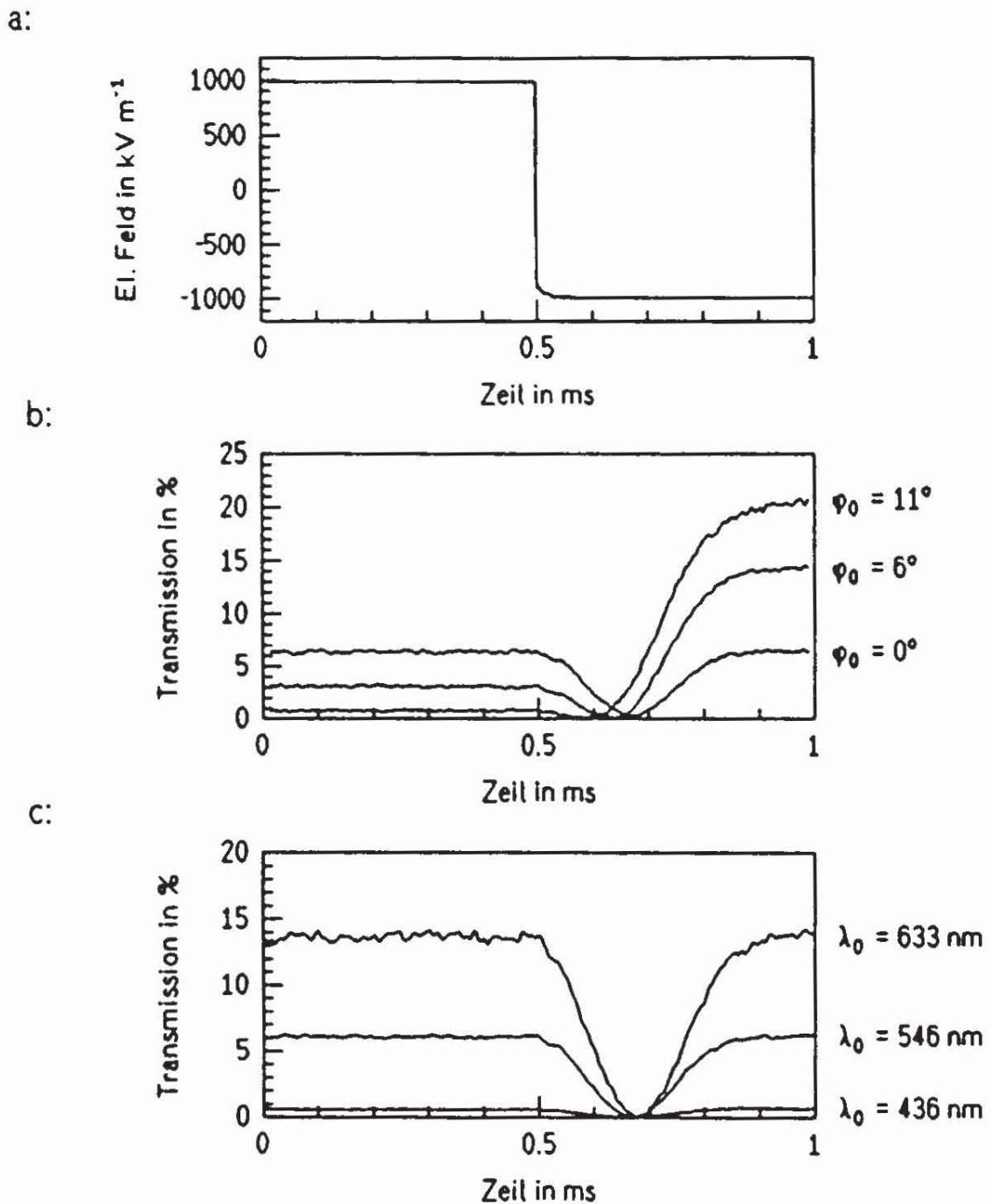
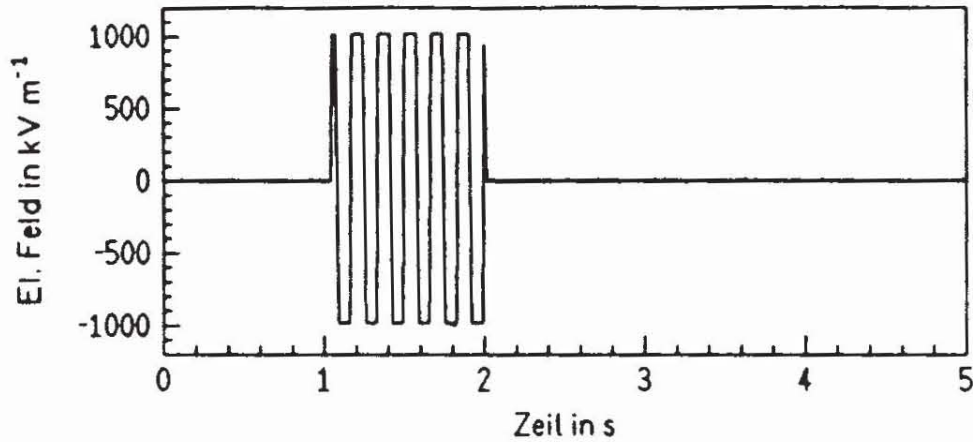


Abb. 5.1: Experimente zur Überprüfung der optischen Uniformität einer MCBDBPE-Zelle während des Schaltvorgangs ($d = 3.6 \mu\text{m}$, 40°C , gekreuzte Polarisatoren).

- a: Zeitlicher Verlauf des angelegten elektrischen Feldes (Abfallstufe eines $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeldes)
- b: Transmissionsantwort der Zelle bei verschiedenen Zellorientierungen $\varphi_0 = 0, 6, 11^\circ$ und Lichtwellenlänge $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$.
- c: Transmissionsantwort der Zelle bei verschiedenen Lichtwellenlängen $\lambda_0 = 436, 546, 633 \text{ nm}$ und Zellorientierung $\varphi_0 = 0^\circ$.

Erläuterungen s. Text.

a:



b:

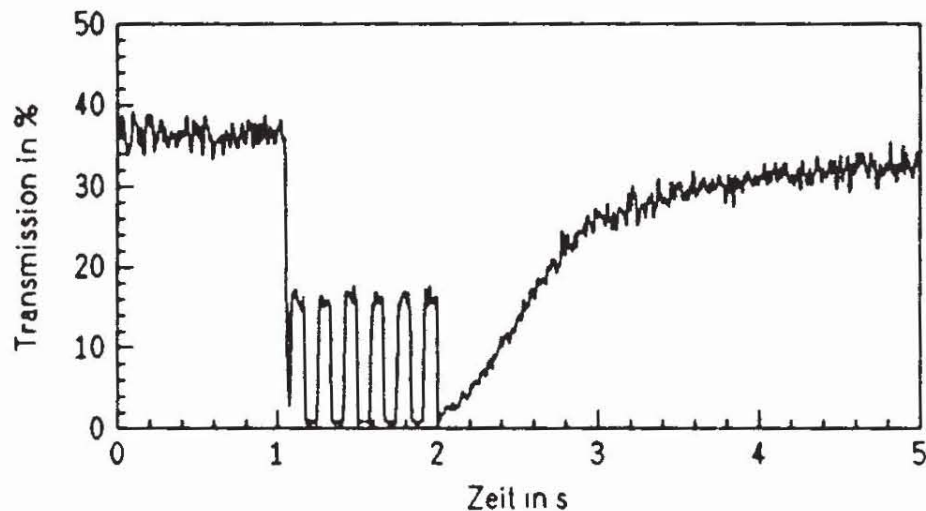


Abb. 5.2: Dynamik der Bildung von nichtuniformen Direktorkonfigurationen in einer $4\mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE. a: Angelegtes elektrisches Feld, b: optische Antwort ($\lambda_0=589\text{ nm}$, gekreuzte Polarisatoren). Die vollständige Rückbildung der nichtuniformen Direktorkonfiguration benötigt über 2 Sekunden. Erläuterungen s. Text

Schaltvorgangs im elektrischen Feld ($\leq 1\text{ ms}$). In Anbetracht der vergleichsweise äußerst langsamen Kinetik der Bildung optisch nichtuniformer Direktorkonfigurationen in diesen Zellen kann daher ausgeschlossen werden, daß die Nichtuniformität des Direktorfeldes bei den hier betrachteten Schaltvorgängen einen nennenswerten Einfluß auf die Optik des untersuchten Systems ausübt.

Die in a) und b) geschilderten Experimente weisen eindeutig nach, daß das System bei Feldstärken im Bereich einiger $\text{MV} / \text{m}^{-1}$ optisch uniforme Schaltvorgänge ausführt. Damit sind sowohl die Voraussetzungen für die Trajektorienbestimmung, wie auch für die Simulationsrechnung (elektrostatische Dominanz, s. Kap. 4) erfüllt.

5.3 Schaltvorgang bei senkrechter Schichtorientierung

Im Hinblick auf den Schaltmechanismus ist es von großer Bedeutung zwischen Zellen mit geneigter (Chevron-Geometrie) und senkrechter Schichtorientierung zu unterscheiden (s. Kap. 5.4) Die in diesem Abschnitt behandelten Messungen und Simulationsrechnungen beziehen sich auf Zellen mit senkrechter Schichtorientierung. Die senkrechte Schichtorientierung wurde aus der ursprünglich vorliegenden Chevron-Geometrie durch eine elektrische Hochfeldbehandlung (200 Hz / 10 MV m⁻¹ Rechteckfeld mit ca. 30 s Dauer) erhalten. Die Simulationsrechnungen liefern für diese Zellen einen Restschichtneigungswinkel von $|\delta| < 1^\circ$.

Die meisten Informationen über das untersuchte System können aus der Temperaturabhängigkeit des Schaltvorgangs erhalten werden (Kap. 5.3.1). Die hier erhaltenen Materialkonstanten werden dann exemplarisch für verschiedene Amplituden (Kap. 5.3.2), Frequenzen (Kap. 5.3.3) und Funktionalitäten (Kap. 5.3.4) des angeregenden elektrischen Feldes überprüft.

5.3.1 Abhängigkeit von der Temperatur

Für alle temperaturabhängigen Messungen, die in diesem Abschnitt behandelt werden, wurde ein elektrisches Rechteckfeld mit einer Frequenz von 200 Hz und einer Amplitude von 1 MV m⁻¹ verwendet. Der zeitliche Verlauf dieses Anregungsfeldes ist in Abb. 5.3 dargestellt.

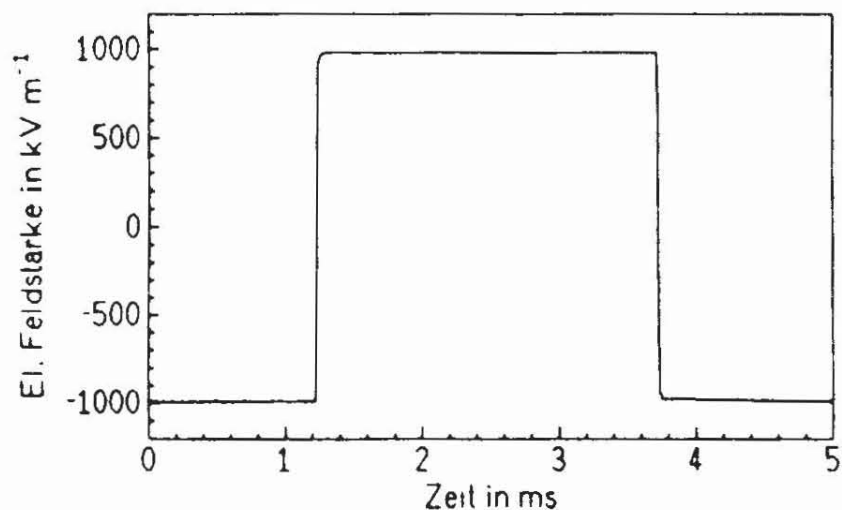


Abb. 5.3: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Rechteckfeldes (Frequenz: 200 Hz, Amplitude: 1 MV m⁻¹), das für die temperaturabhängigen Messungen (Abbn. 5.4, 5.5a-f) verwendet wurde.

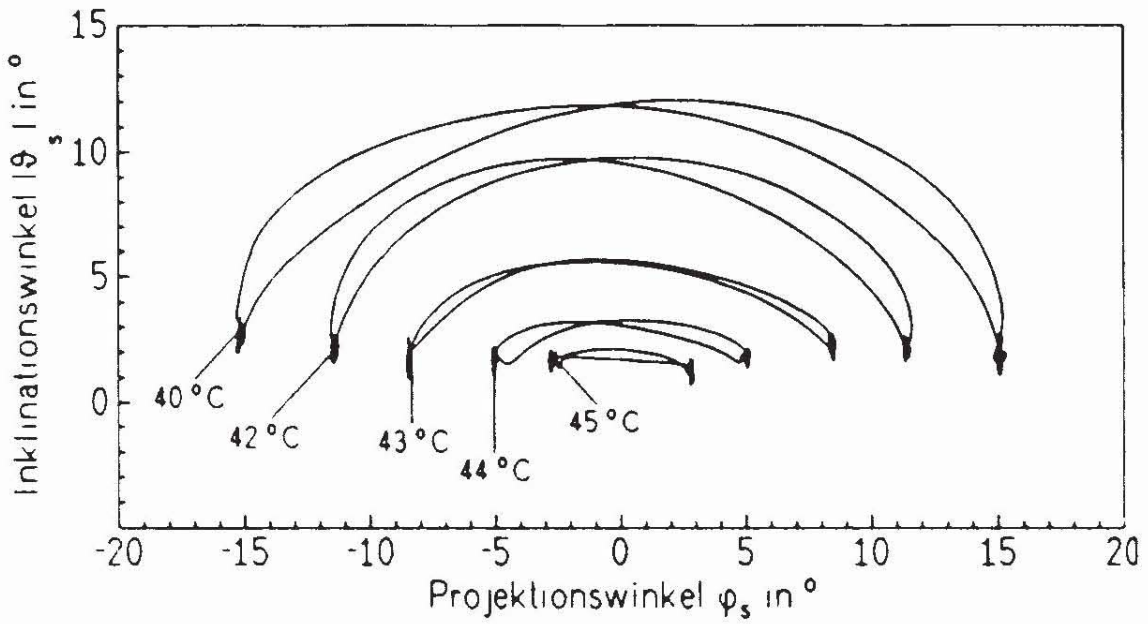
Abb. 5.4a zeigt die aus den elektrooptischen Messungen resultierenden Trajektorien der Direktororientierung im elektrischen Feld bei verschiedenen Temperaturen. Im Bereich der S_C^* -Phase (40 - 43 °C) weisen die Direktortrajektorien eine (deformierte) halbkreisförmige Gestalt auf. Diese halbkreisförmige Trajektoriengestalt liefert einen direkten Nachweis dafür, daß in der S_C^* Phase eine Kegelmantelbewegung des Direktors während des Schaltvorgangs stattfindet (vgl. Kap. 4.1 und Abb. 5.21), bei der sich der Direktor unter konstantem Neigungswinkel azimuthal um die Schichtnormale mit $|\delta| = \text{const.}$ dreht. Der Radius der Halbkreistrajektorien, der dem Direktorneigungswinkel Θ entspricht (s. Abb. 4.2), nimmt mit steigender Temperatur zur S_A^* -Phase hin kontinuierlich ab.

In der S_A^* -Phase bei 45 °C findet man schließlich nur noch eine vergleichsweise kleine, lineare Trajektorie. Diese kann auf den elektroklinen Effekt zurückgeführt werden: Der elektrokline Effekt *induziert* in der S_A^* -Phase einen Direktorneigungswinkel, wobei die Richtung der induzierten Direktorneigung senkrecht zum elektrischen Feld steht (Kap. 1.1.4). Bei Feldumkehr resultiert eine planare Bewegung des Direktors, die in der Trajektoriendarstellung durch eine Linie parallel zur Projektionswinkelachse repräsentiert wird und die bei 45 °C beobachtete Trajektorie erklärt.

Ein elektrokliner Effekt ist aber auch in der S_C^* -Phase vorhanden. Hier führt er zu einer feldinduzierten Veränderung des Direktorneigungswinkels. Folglich sollte der elektrokline Effekt während des Schaltvorgangs zu (leichten) Variationen des Direktorneigungswinkels der S_C^* -Phase führen. Dies bedeutet, daß sich in der Trajektoriendarstellung der "Halbkreisradius" während des Schaltvorgangs leicht verändert. Dieser Effekt läßt sich in Form einer schlaufenförmigen Verzerrung der gemessenen Trajektorien finden (vgl. Abb. 5.4a und Abb. 4.2)). Somit weisen die gemessenen Trajektorien auf einen Schaltvorgang in der S_C^* Phase hin, bei dem eine Kegelmantelbewegung des Direktors durch elektrokline Veränderungen des Direktorneigungswinkels überlagert wird.

Die Größe und die Gestalt der gemessenen Direktortrajektorien wird durch die Simulationen insgesamt richtig wiedergegeben. Die Simulationsrechnungen liefern sowohl die halbkreisförmigen Trajektorien der Kegelmantelbewegung in der S_C^* Phase, wie auch die lineare Trajektorie der rein elektroklinen Bewegung in der S_A^* Phase (Abb. 5.4b). Auch die Überlagerung der Kegelmantelbewegung durch den elektroklinen Effekt wird im Prinzip richtig reproduziert, wenngleich die Größe und Form der schlaufenförmigen Verzerrung gewisse Differenzen zu den gemessenen Trajektorien erkennen läßt. Diese Abweichungen werden später (Kap. 5.5) noch zu diskutieren sein.

a:



b:

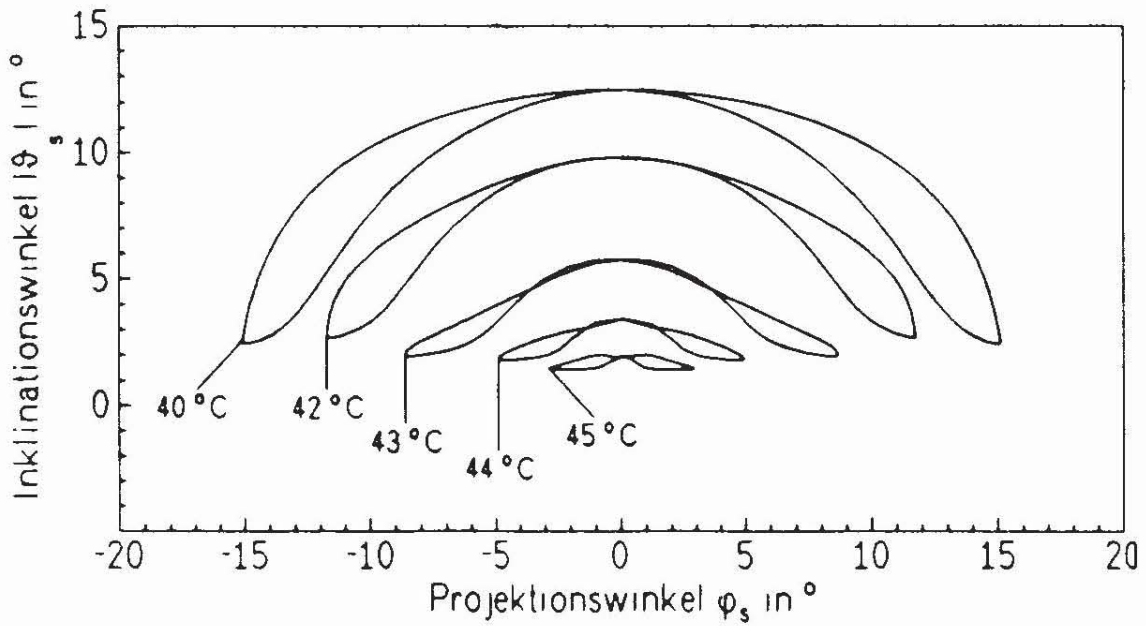


Abb. 5.4: Gemessene (a) und berechnete (b) Trajektorien der Direktororientierung in einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE, unter einem $200 \text{ Hz}/1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld bei verschiedenen Temperaturen.

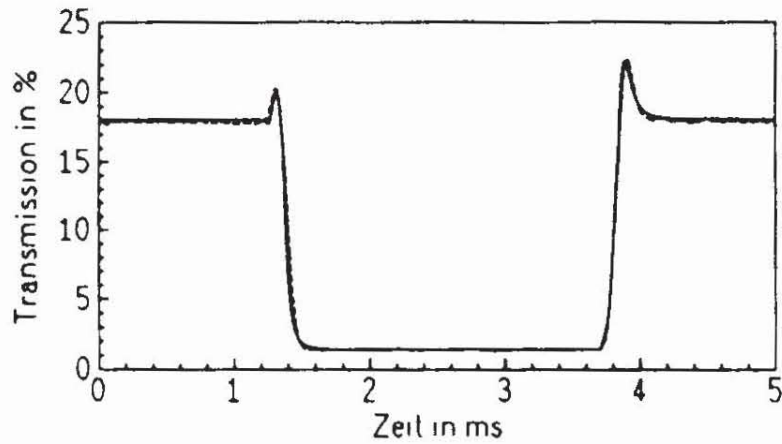
Einen direkten Vergleich zwischen Experiment und Simulation erhält man durch Vergleich der Transmissionsverläufe, die zur Bestimmung der Trajektorien dienen, mit denen, die aus den entsprechenden Simulationsrechnungen resultieren. Diese Gegenüberstellung wird in Abb. 5.5 für verschiedene Temperaturen gezeigt. Die Simulationsrechnungen liefern insgesamt eine sehr gute Beschreibung des elektrooptischen Verhaltens der Zelle. Die größten Abweichungen zwischen Simulation und Experiment finden sich bei Temperaturen direkt unterhalb des Phasenübergangs von der S_C^* zur S_A^* Phase (42 -44 °C). Unterhalb von 42 °C sowie in der S_A^* Phase bei 45 °C liegt eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen vor. Wichtige technische Kenngrößen, wie der Kontrast, die Schaltzeiten, das Schwellverhalten und das optische Überschwingen ("optical overshoot") werden durch die Simulationsrechnungen exakt reproduziert.

Die Simulationen wurden mit den in Tab. 5.2 aufgeführten Konstanten durchgeführt. Die einzelnen Konstanten und ihre Temperaturabhängigkeit werden später diskutiert. Neben den Direktortrajektorien, den Transmissionsverläufen und den Materialkonstanten liefern die Simulationsrechnungen auch eine Beschreibung des Schaltvorgangs in inneren Koordinaten,

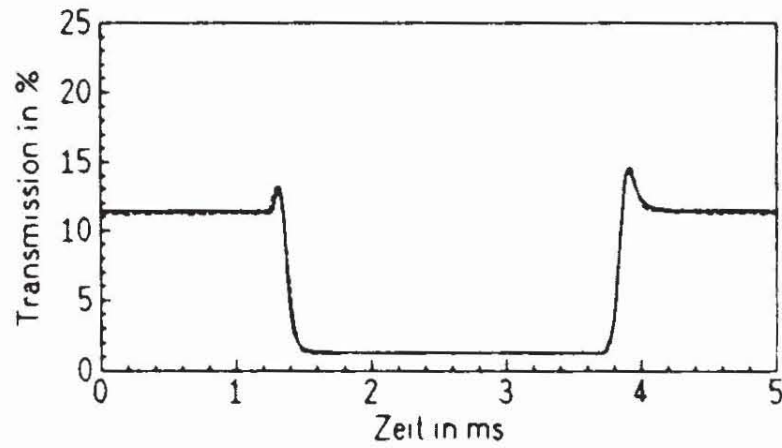
Tab. 5.2: Material- und Zellkonstanten, bestimmt aus der Anpassung der Simulationsrechnungen an die Messungen.

$T / ^\circ\text{C}$	40	41	42	43	44	45
$a / \text{kN m}^{-2} \text{ rad}^{-2}$	-15	-13	-9.5	-5.5	-1.5	+4.0
$b / \text{kN m}^{-2} \text{ rad}^{-4}$	3.9	6.4	9.5	31	356	3 500
$c / \text{MN m}^{-2} \text{ rad}^{-6}$	3.9	6.4	9.5	31	356	3 500
$\Phi_0 / ^\circ$	0					
$k_{\text{splay}} / \text{pN}$	160	110	50	40	40	40
$\gamma_\Phi / \text{Pa s}$	0.45					
$\gamma_\Theta / \text{Pa s}$	1.3	1.9	2.0	2.0	1.7	1.4
$\gamma_\delta / \text{Pa s}$	∞					
$\gamma_\xi / \text{TPa s m}^{-2}$	20					
$P_0 / \text{mC m}^{-2}$	-1.9					
$\Delta\epsilon_S$	0.3	0.5	1.0	1.5	4.0	3.0
$\Delta\epsilon_G$	31	26	21	15	12	7.0

a: 40 °C



b: 41 °C



c: 42 °C

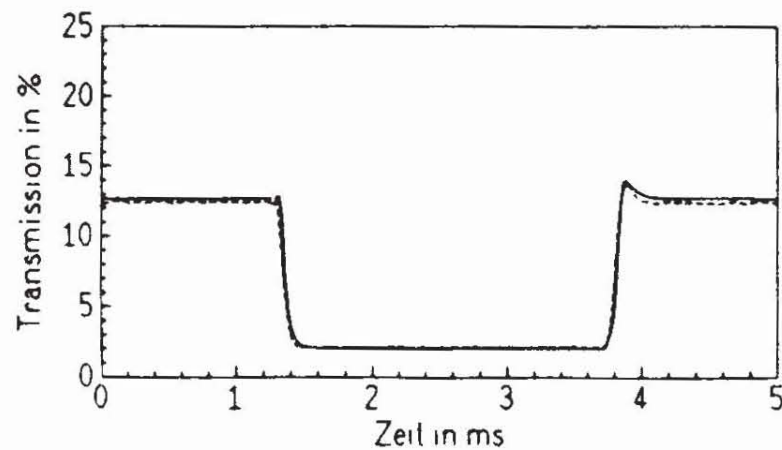
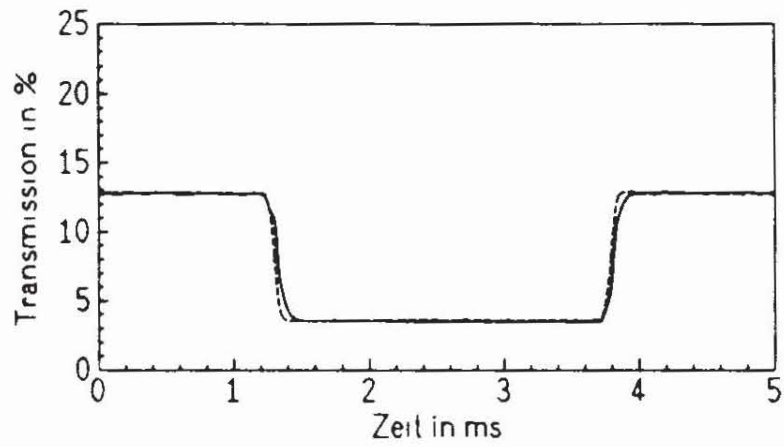
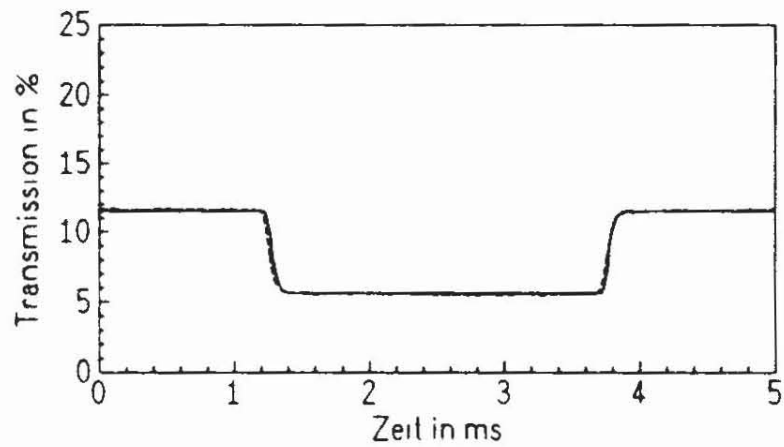


Abb. 5.5: Gemessene (unterbrochene Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Transmissionsverläufe des elektrooptischen Schaltvorgangs einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE, unter einem $200 \text{ Hz}/1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld (Abb. 5.3) bei verschiedenen Temperaturen und $\varphi_0 \approx 22.5^\circ$.

d: 43 °C



e: 44 °C



f: 45 °C

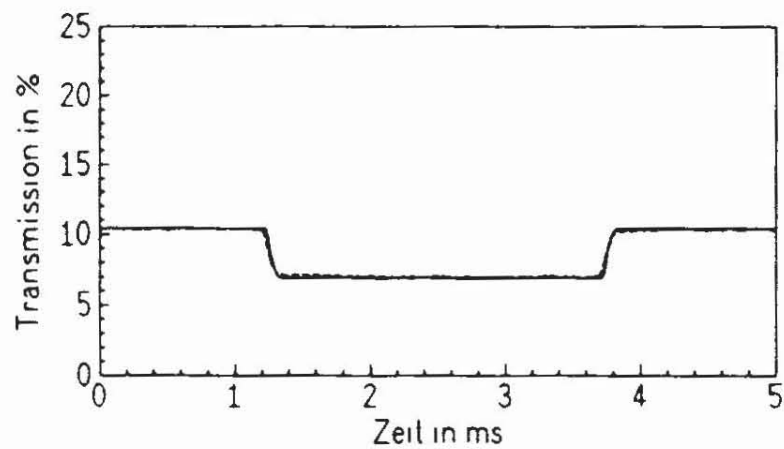


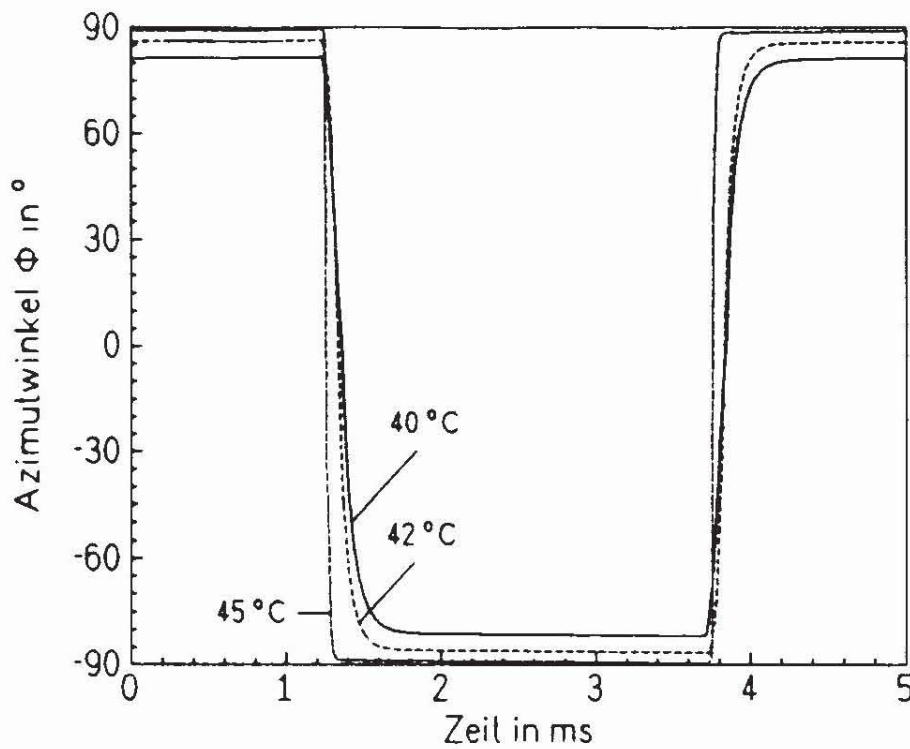
Abb. 5.5 (Fortsetzung): Bei 40 °C (a) wurden Messung und Rechnung für $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$ durchgeführt. Für alle anderen Temperaturen ist $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$.

d.h. die Zeitabhängigkeit des Direktorneigungswinkels, Azimutwinkels und Schichtneigungswinkels sowie der Dicken nichtuniformer Bereiche. Diese Funktionen erlauben direkte Rückschlüsse auf den Mechanismus des untersuchten Schaltvorgangs.

In Abb. 5.6 ist der zeitliche Verlauf des Azimutwinkels und des Direktorneigungswinkels für die untersuchten Schaltvorgänge bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Der Azimutwinkel (Abb. 5.6 a) überstreicht während des Schaltvorgangs sehr große Winkelbereiche von $\Delta\Phi = 160^\circ$ bei 40°C bis $\Delta\Phi = 180^\circ$ bei 45°C . In der S_C^* Phase führt diese Azimutbewegung bei konstantem Direktorneigungswinkel zur Kegelmantelbewegung des Direktors. Der Winkelbereich, über den sich der Azimutwinkel verändert, und die Geschwindigkeit, mit der diese Änderung erfolgt, nehmen mit steigender Temperatur zu (vgl. Abb. 5.6 a). Dieses Verhalten wird durch folgende Überlegung plausibel: Treibende Kraft für die azimutale Bewegung ist die Umomentierung der spontanen Polarisation bei Umkehr der Feldrichtung. Das entsprechende Drehmoment ist proportional zu $\sin\Theta$ (vgl. Gl. 4.31): $M_{\text{ferro}} = -(\partial g_{\text{ferro}} / \partial \Phi) \propto \sin\Theta$. Der Bereich, über den sich der Azimutwinkel verändert, wird durch die antizipierende elastische Wechselwirkung begrenzt. Das entsprechende Drehmoment aus der elastischen Wechselwirkung ist proportional zu $\sin^2\Theta$ (vgl. Gl. 4.19): $M_{\text{elast}} = -(\partial g_{\text{elast}} / \partial \Phi) \propto \sin^2\Theta$. Die Geschwindigkeit der azimutalen Bewegung wird durch den entsprechenden Dissipationsterm bestimmt, der ebenfalls proportional zu $\sin^2\Theta$ ist (vgl. Gl. 4.46b). Bei steigender Temperatur sinkt der Direktorneigungswinkel der S_C^* Phase und die elastischen und dissipativen Drehmomente fallen stärker als das aus der \vec{P}_s, \vec{E} -Wechselwirkung resultierende Drehmoment. Somit erhöht sich der Schaltbereich und die Schaltgeschwindigkeit (Schaltzeit) des Azimutwinkels mit steigender Temperatur.

Der zeitliche Verlauf des Direktorneigungswinkels während des Schaltvorgangs ist in Abb. 5.6b aufgetragen. Neben einer generellen Abnahme des Direktorneigungswinkels mit steigender Temperatur zeigt sich ein scharfer Abfall des Direktorneigungswinkels während der jeweiligen Schaltvorgänge. Dieser Abfall ist auf den elektroklinen Effekt zurückzuführen und wurde 1988 von G. ANDERSSON, I. DAHL, W. KUCZYNSKI, S. T. LAGERWALL und B. STEBLER^[106] im Rahmen experimenteller und theoretischer Untersuchungen zum elektroklinen Effekt vorhergesagt. In der Arbeit von ANDERSSON et al.^[106] wurden auch Direktortrajektorien des Schaltvorgangs in der S_A^* und der S_C^* Phase berechnet, die ebenfalls eine durch den elektroklinen Effekt schlaufenförmig verzerrte Halbkreistrajektorie liefern. Die theoretischen Rechnungen von ANDERSSON et al. werden somit durch die im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgte Messung von Direktortrajektorien experimentell qualitativ

a:



b:

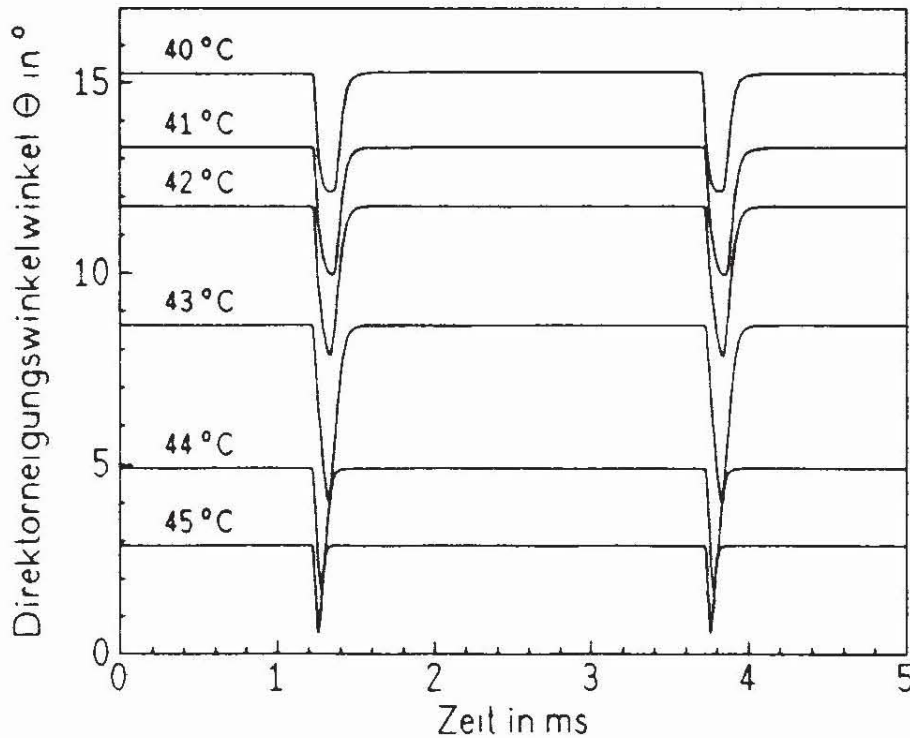


Abb. 5.6: Zeitlicher Verlauf des Azimutwinkels Φ (a) und des Direktorneigungswinkels Θ (b), erhalten aus den in Abbn. 4.4 und 4.5a-f dargestellten Simulationen der temperaturabhängigen Messungen. Die Funktionen $\Phi(t)$ und $\Theta(t)$ sind direkte Lösungen der Bewegungsgleichungen im S_C -Koordinatensystem.

bestätigt.* Die Simulationsrechnungen liefern darüber hinaus einen zeitlich konstanten Schichtneigungswinkel δ , der bei allen Temperaturen betragsmäßig kleiner als 1° ist, so daß praktisch eine senkrechte Schichtorientierung vorliegt. Die Schichtorientierung bzw. die Orientierung der smektischen Schichtnormalen wird während des Schaltvorgangs nicht verändert. Dieses Ergebnis resultiert aus der Beobachtung, daß zur Simulation der gemessenen Direktortrajektorien und Transmissionskurven ein extrem hoher Wert für die Dämpfung der Schichtbewegung in δ ($\gamma_\delta \rightarrow \infty$, vgl. Tab. 5.2) verwendet werden muß. Diese hohe Dämpfung führt dann zu einer Fixierung der Schichtorientierung.

Die aus den Simulationsrechnungen resultierende Beschreibung des Schaltvorgangs in S_C -Koordinaten bestätigt die zuvor aus der Trajektoriengestalt erhaltene Interpretation des Schaltvorgangs: Die feldinduzierte Umkehr der spontanen Polarisation während des Schaltvorgangs ist mit einer Umorientierung des Direktors der S_C^* Phase verbunden. *Die Umorientierung des Direktors erfolgt bei den hier betrachteten Messungen in Form einer Kegelmantelbewegung (Φ -Bewegung), die durch einen elektroklinen Effekt (Θ -Veränderungen) überlagert wird und die bei nahezu senkrechter, zeitlich konstanter Schichtorientierung ($\delta = \text{const.}$) stattfindet.*

Der Direktormeigungswinkel Θ und seine Dynamik sind für den Verlauf des Schaltvorgangs von zentraler Bedeutung, da Θ alle zur Potentialdichte beitragenden Wechselwirkungsterme direkt oder indirekt beeinflusst. Sein Gleichgewichtswert Θ_0 und der Energieaufwand, der für dynamische Veränderungen des Direktormeigungswinkels während des Schaltvorgangs benötigt wird, folgt direkt aus dem Verlauf der LANDAU-Potentiale. Diese können mit den aus den Simulationsrechnungen bestimmten LANDAU-Koeffizienten a, b und c nach Gl. 1.26 berechnet werden und sind in Abb. 5.7 für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

Bei 45°C liegt das Minimum der Potentialkurve, dessen Lage den Gleichgewichtswert Θ_0 des Direktormeigungswinkels im feldfreien Zustand liefert, bei $\Theta_0 = 0^\circ$. Somit liegt bei 45°C eine S_A^* Phase vor. Unterhalb von 44°C verschiebt sich das Minimum der Potentialkurve mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu immer größeren Direktormeigungswinkeln, wodurch die Bildung der S_C^* Phase mit $\Theta_0 \neq 0^\circ$ beschrieben wird.

*Der von ANDERSSON et al.^[106] verwendete Potentialansatz enthält einen stark vereinfachten, heuristischen Elastizitätsterm und vernachlässigt eine Schichtneigung sowie alle dielektrischen Wechselwirkungen. Er beschreibt daher die hier erhaltenen experimentellen Ergebnisse sehr viel schlechter, als der in Kap. 4.3 eingeführte Potentialansatz.

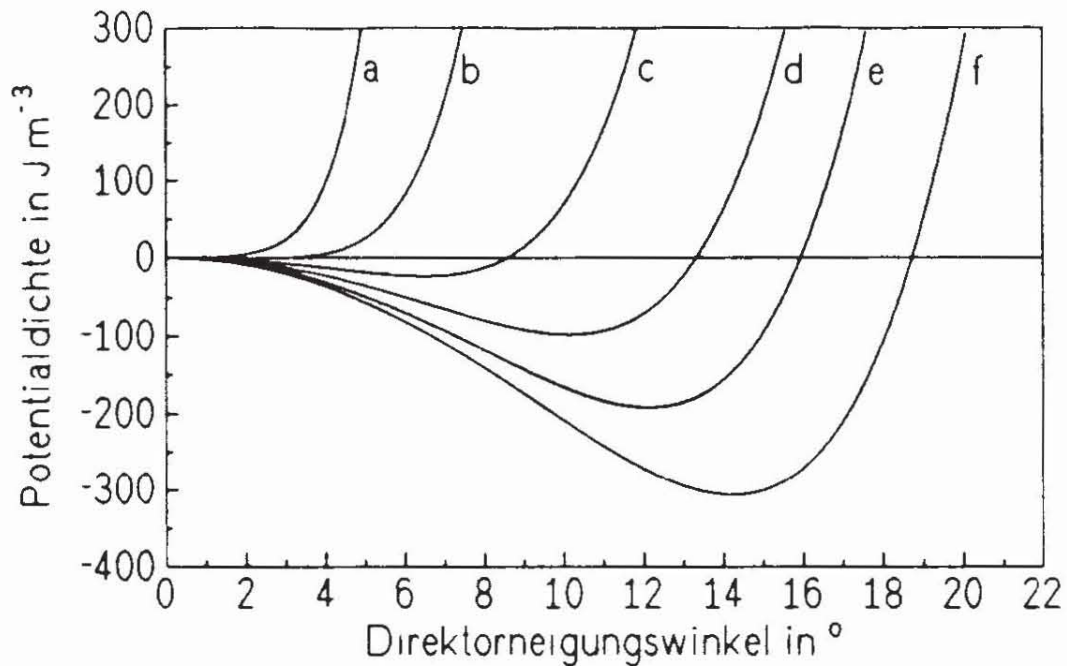


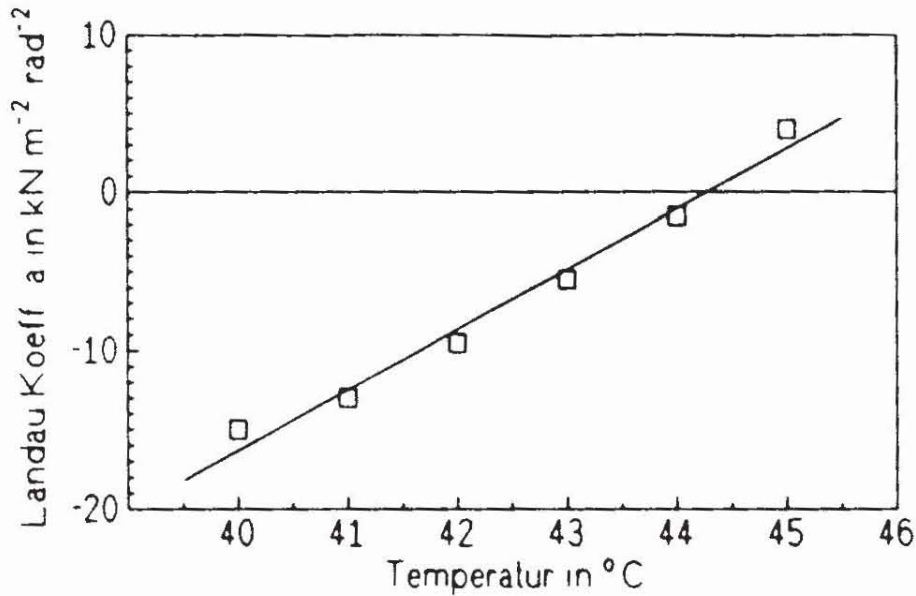
Abb. 5.7: Darstellung des LANDAU-Potentials $g_{\text{Landau}}(\Theta) - g_0$ des MCBDBPE für verschiedene Temperaturen. a: 45, b: 44, c: 43, d: 42, e: 41 und f: 40 °C. Die Potentialverläufe wurden mit den LANDAU-Koeffizienten, die aus den Simulationsrechnungen resultierten (Tab. 5.2), und Gl. 1.26 berechnet.

Da der Direktorneigungswinkel am Phasenübergang nicht sprunghaft auftritt, sondern kontinuierlich anwächst und da die Potentialverläufe im Bereich des Phasenübergangs nur ein Minimum aufweisen, handelt es sich mit großer Sicherheit um einen Phasenübergang 2. Ordnung. Allerdings liegt der kritische Exponent des Ordnungsparameters Θ_0 nicht bei $\beta = 1/2$ (vgl. Kap. 1.2.2), sondern, wie Untersuchungen von DIERKING^[41] zeigen, bei $\beta = 0.34$. Dies entspricht den für S_C Phasen gefundenen Werten (vgl. Kap. 1.2.2).

Die aus der Minimalage der LANDAU-Potentiale resultierenden Gleichgewichtswerte von Θ_0 sind in Tab. 5.3 aufgeführt. Sie werden in Abb. 5.10 a mit den Werten aus röntgenographischen Messungen verglichen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den direkten Meßwerten, die eine unabhängige, experimentelle Bestätigung der LANDAU-Koeffizienten aus den Simulationsrechnungen liefert.

Die Temperaturabhängigkeit der LANDAU-Koeffizienten a und b ist in Abb. 5.8 aufgetragen. Der LANDAU-Koeffizient a zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit, wie es auch von der LANDAU Theorie mit $a = \alpha (T - T_C)$ (vgl. Kap. 1.2.2, Gl. 1.22) gefordert wird. Die lineare Regressionsrechnung liefert einen Temperaturkoeffizienten $\alpha = 3800 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ und eine Phasenübergangstemperatur $T_C = 44.3 \text{ °C}$, was mit der polari-

a:



b:

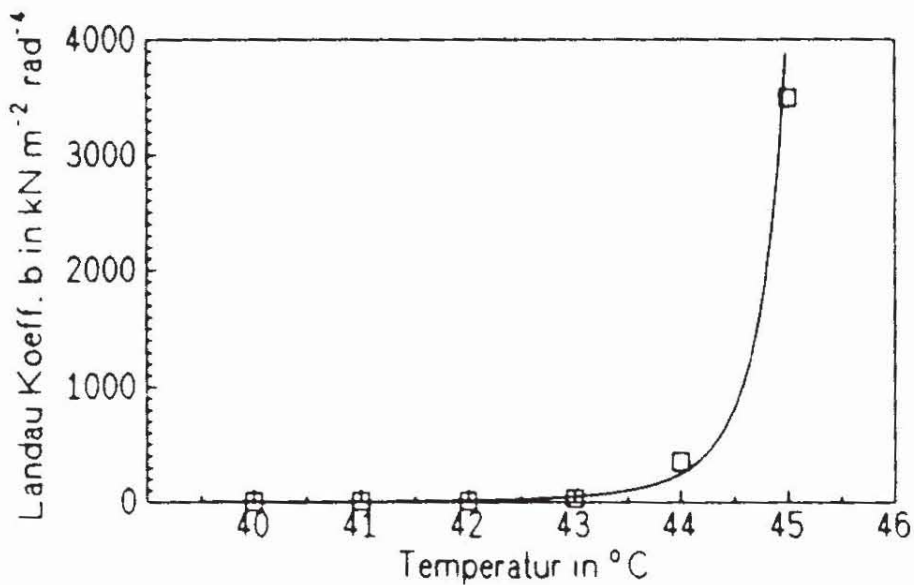


Abb. 5.8: Temperaturabhängigkeit der Landau-Koeffizienten a (a) und b (b) (vgl. Tab. 5.2). Erläuterungen s. Text.

sationsmikroskopisch bestimmten Übergangstemperatur von 44°C recht gut übereinstimmt. Ungewöhnlich hingegen ist das Temperaturverhalten der LANDAU-Koeffizienten b und c , deren Werte im Bereich des Phasenübergangs divergieren. Die in Abb. 5.8b eingezeichnete Interpolationskurve wurde durch Anpassung der Funktion:

$$b = \frac{\beta}{|T - T_\beta|^x} \quad (5.1)$$

mit $\beta = 4.2 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^4$, $x = 4.0$ und $T_\beta = 46.0 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. T_β korreliert mit der Temperatur, bei der im Polarisationsmikroskop erste Fluktuationen und Störungen der S_A^* Textur beobachtet werden.

Im Gegensatz zur LANDAU Theorie, die b in erster Näherung als temperaturunabhängig behandelt, zeigt sich hier in Verbindung mit dem Phasenübergang ein stark temperaturabhängiges Verhalten. Auch wenn nur wenige Werte im Anstiegsbereich von b ermittelt wurden, so ist der Anstieg von b dennoch zuverlässig nachzuweisen: Es findet sich kein konstanter Wert für b , bei dem die Resultate der Simulationsrechnungen für alle betrachteten Temperaturen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sind.

Ferner wurde schon in Kap. 1.2.2 auf Schwierigkeiten und Anomalien bei der Beschreibung des $S_C^* - S_A^*$ Phasenübergangs hingewiesen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Anomalien auch den LANDAU-Koeffizienten b betreffen. CH. BAHR et al.^[40, 107-109] fanden in jüngster Zeit an einem speziellen System einen trikritischen Punkt im Bereich des Phasenübergangs $S_C^* - S_A^*$. Hier ändert sich mit der Feldstärke eines angelegten elektrischen Feldes das Vorzeichen von b . Dies bedeutet, daß in diesem System der Phasenübergang, je nach Feldstärke, von 1. Ordnung nach 2. Ordnung verschoben werden kann!

Bislang wurden nur für relativ wenige S_A^* und S_C^* Phasen LANDAU-Koeffizienten bestimmt. GAROFF und MEYER bestimmten den Temperaturkoeffizienten $\alpha \approx 10^4 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ aus der Temperaturdifferenz des Phasenübergangs zwischen Proben mit und ohne helicaler Überstruktur^[29]. MUSEVIC, ZEKS und BLINC schätzten aus der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur in Magnetfeldern $\alpha > 2 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ab^[110]. CARLSSON und DAHL schließlich fanden durch kalorimetrische Messungen $\alpha = 5 \cdot 10^4 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $b = 85 \cdot 10^4 \text{ N m}^{-2}$ und $c = 1.4 \cdot 10^7 \text{ N m}^{-2}$ ^[111]. Der in dieser Arbeit aus der Simulation des elektrooptischen Schaltverhaltens bestimmte Wert von $\alpha = 3.8 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ liegt somit in der Nähe des Wertes von MUSEVIC, ZEKS und BLINC.

Die aus den Simulationen resultierenden Werte der elastischen Querbiegekonstanten k_s (vgl. Tab. 5.2, Abb. 5.9) stimmen größenordnungsmäßig mit den Resultaten anderer Messungen überein: PELZL et al.^[112] sowie DIERKING et al.^[113] fanden für die elastische

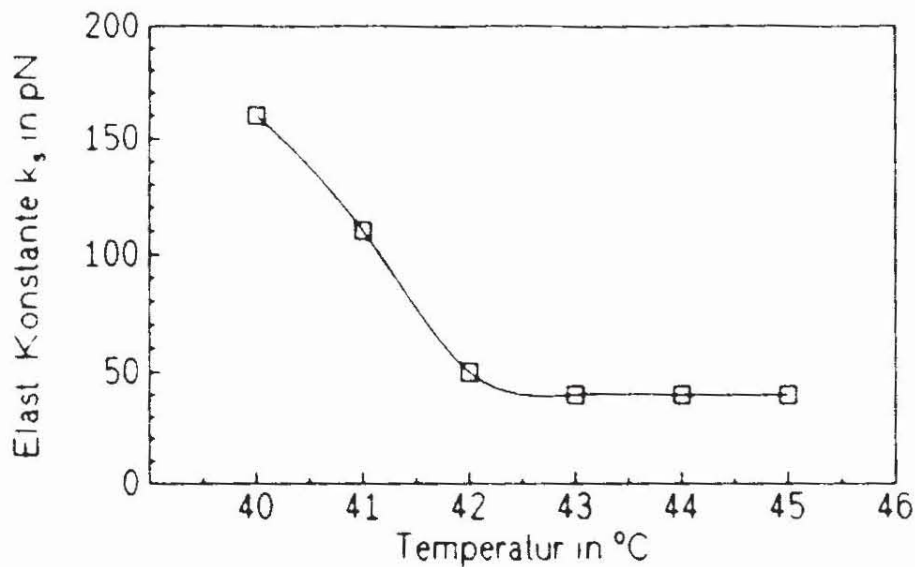


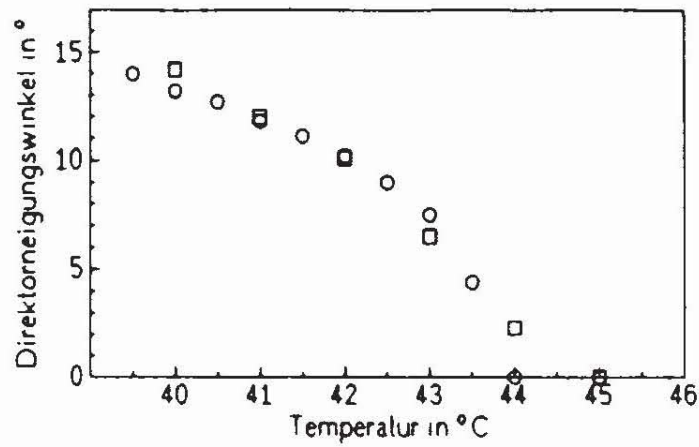
Abb. 5.9: Temperaturabhängigkeit der elastischen Querbiegungskonstante k_s .

Querbiegungskonstante in *achiralen* S_C Phasen Werte zwischen 27 und 210 pN. Der temperaturabhängige Verlauf von k_s (Abb. 5.9) weist einen deutlichen Anstieg im Bereich der S_C^* Phase auf. Dies bedeutet letztendlich, daß die attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen in der S_C^* Phase zunehmen.

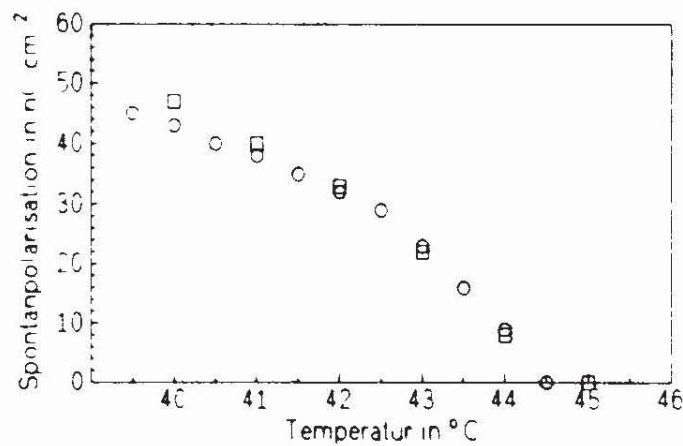
Die Simulationsrechnungen liefern im betrachteten Temperaturbereich konstante Werte für die Kopplungskonstante P_0 und den Dissipationskoeffizienten bzw. die Rotationsviskosität γ_ϕ (s. Tab. 5.2). Die erhaltenen Werte für P_0 und γ_ϕ lassen sich überprüfen, wenn man anhand der entsprechenden Direktorneigungswinkel (Tab. 5.3) die spontane Polarisation nach $P_s = P_0 \sin\theta_0$ sowie die effektive Rotationsviskosität mit $\gamma_{eff} = \gamma_\phi \sin^2\theta_0$ für verschiedene Temperaturen berechnet (s. Tab. 5.3) und mit den Werten aus direkten Messungen von DIERKING^[41] vergleicht (s. Tab. 5.1).

Die Abbn. 5.10b und 5.10c demonstrieren, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und den Messungen besteht. Allerdings erkennt man in Abb. 5.10c gewisse Unterschiede in den Steigungen der gemessenen und der simulierten Rotationsviskositäten mit der Temperatur. In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, daß Schaltzeitmessungen nur eine grobe Abschätzung der Rotationsviskositäten liefern, die zudem von der Wahl des Skalierungsfaktors (vgl. SKARP und HANDSCHY^[21]) abhängt. Ein leicht veränderter Skalierungsfaktor ändert die Steigung der gemessenen Rotationsviskositäten in Abb. 5.10c. Da andererseits die Simulationen sehr genau zu den

a:



b:



c:

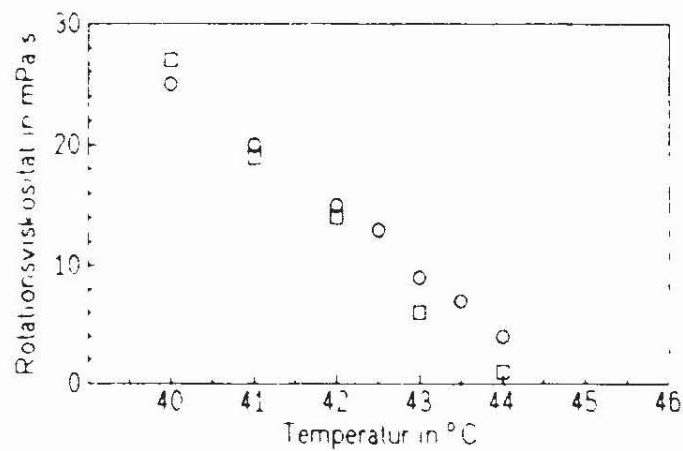


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit des Direktorneigungswinkels Θ_0 (a), der spontanen Polarisation P_s (b) und der effektiven Rotationsviskosität γ_{eff} (c). Aufgetragen sind jeweils Werte aus direkten Messungen (○, vgl. Tab. 5.1) und die aus den Simulationen resultierenden Werte (□, vgl. Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Temperaturabhängigkeit des Direktorneigungswinkels Θ_0 , der spontanen Polarisation P_s , und der effektiven Rotationsviskosität γ_{eff} des MCBDBPE, bestimmt aus Simulationsrechnungen.

$T / ^\circ C$	$\Theta_0 / ^\circ$ ¹⁾	$P_s / nC cm^{-2}$ ²⁾	$\gamma_{eff} / m Pa s$ ³⁾
40.0	14.2	- 47	27
41.0	12.0	- 40	19
42.0	10.1	- 33	14
43.0	6.5	- 22	6
44.0	2.3	- 8	1
45.0	0.0	0	0

¹⁾ berechnet aus den Minimalagen der LANDAU-Potentiale (Abb 5 7)

²⁾ berechnet nach $P_s = P_0 \sin^2 \Theta$

³⁾ berechnet nach $\gamma_{eff} = \gamma_\Phi \sin^2 \Theta$

experimentell bestimmten Schaltzeiten führen, kann der aus den Simulationen resultierende Wert von $\gamma_\Phi = 0.45 Pa s$ als experimentell gesichert angesehen werden.

Der Dissipationskoeffizient γ_Θ , der die Dämpfung bei Veränderungen des Direktorneigungswinkels beschreibt, zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit in Form eines Anstiegs im Bereich des Phasenübergangs. Dies steht qualitativ in Übereinstimmung mit Resultaten dielektrischer Messungen von GOUDA et al.^[57] an einer Flüssigkristallmischung, bei denen der Wert der Dämpfungskonstanten γ_Θ aus der Relaxationsfrequenz der Soft Mode in der S_A^* Phase bestimmt wurde. GOUDA et al. fanden Werte in der Größenordnung $10^0 - 10^1 Pa s$ und einen Anstieg von γ_Θ am Phasenübergang.

Wie bereits erwähnt, ist der Wert für die Schichtbewegungsdämpfung γ_δ extrem hoch, was zu einer Fixierung der Schichtorientierung führt. Die Dämpfungskonstante γ_ξ für die Ausbreitung der Querdeformation wird im Zusammenhang mit den Dicken nichtuniformer Bereiche diskutiert.

Die dielektrischen Inkremente $\Delta\epsilon_S$ und $\Delta\epsilon_G$ üben einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die Simulationsergebnisse aus und können daher nur relativ ungenau bestimmt werden. Dielektrische Messungen an definierten Probengeometrien, wie sie von GOUDA, SKARP und

LAGERWALL durchgeführt wurden^[54,57], führen hier sicherlich zu genaueren Resultaten. Trotz dieser Einschränkungen liefern die Simulationsrechnungen auch in diesem Fall konsistente Ergebnisse.

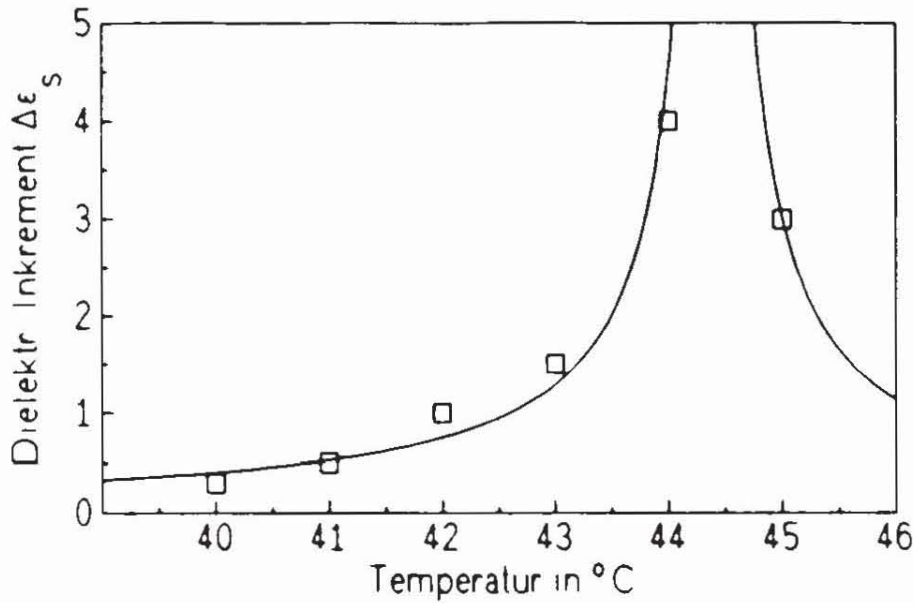
Das dielektrische Inkrement $\Delta\epsilon_S$ der Soft Mode (Abb. 5.11a) zeigt am Phasenübergang in Analogie zum CURIE-WEISSchen Gesetz ein divergentes Verhalten (vgl. Kap. 1.2.5). Die in Abb. 5.11a eingezeichnete Interpolationskurve gemäß des CURIE-WEISSchen Gesetzes

$$\Delta\epsilon_S = \frac{C}{|T - T_C|} \quad (5.2)$$

wurde mit einer CURIE-Konstanten $C = 1.81$ K und einer Phasenübergangstemperatur $T_C = 44.4$ °C erhalten. Die Phasenübergangstemperatur stimmt sehr genau mit dem Wert überein, den die Temperaturabhängigkeit des LANDAU-Koeffizienten a lieferte (44.3 °C). Schätzt man die CURIE-Konstante nach Gl. 1.38 (Kap. 1.25) mit den entsprechenden Werten für P_0 und α sowie $\epsilon_{\perp} \approx 1$ ab, so erhält man $C = 8.5$ K, was ca. fünfmal größer ist als der durch Interpolation erhaltene Wert. Diese beträchtliche Abweichung relativiert sich jedoch, da Gl. 1.38 streng genommen nur für $T > T_C$, also für die S_A^* Phase, gilt. Ferner fanden auch GOUDA, SKARP und LAGERWALL mit dielektrischen Messungen erhebliche Abweichungen von Gl. 1.38 in der Umgebung des Phasenübergangs $S_C^* - S_A^*$. Sie diskutierten daher unter Einführung kritischer Exponenten andere Funktionalitäten für $\Delta\epsilon_S(T)$.

Das dielektrische Inkrement $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode weist mit steigender Temperatur zur S_A^* Phase hin einen starken Abfall auf (Abb. 5.11b), was auch durch dielektrische Messungen bestätigt wird^[54-57]. Allerdings sind die hier ermittelten Werte um ca. eine Größenordnung kleiner als jene aus dielektrischen Messungen (vgl. z. B. Abb. 1.17). Dieser Unterschied läßt sich wie folgt erklären: Die dielektrischen Messungen^[54,57] wurden an dicken Zellen mit helicaler Überstruktur ausgeführt. Durch Anlegen elektrischer Gleichfelder wird in diesen Zellen sowohl die helicale Überstruktur als auch das dielektrische Inkrement $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode unterdrückt (vgl. KREMER et al.^[56]). In den hier untersuchten dünnen Zellen wird die helicale Überstruktur der S_C^* Phase bereits durch Grenzflächenwechselwirkungen ("Oberflächenstabilisierung", vgl. Kap. 1.3.1) unterdrückt. Die Unterdrückung der S_C^* Helix scheint ursächlich mit einer Verringerung von $\Delta\epsilon_G$ verknüpft zu sein, so daß die Substratgrenzflächen der dünnen Zelle sowohl in Bezug auf die helicale

a:



b:

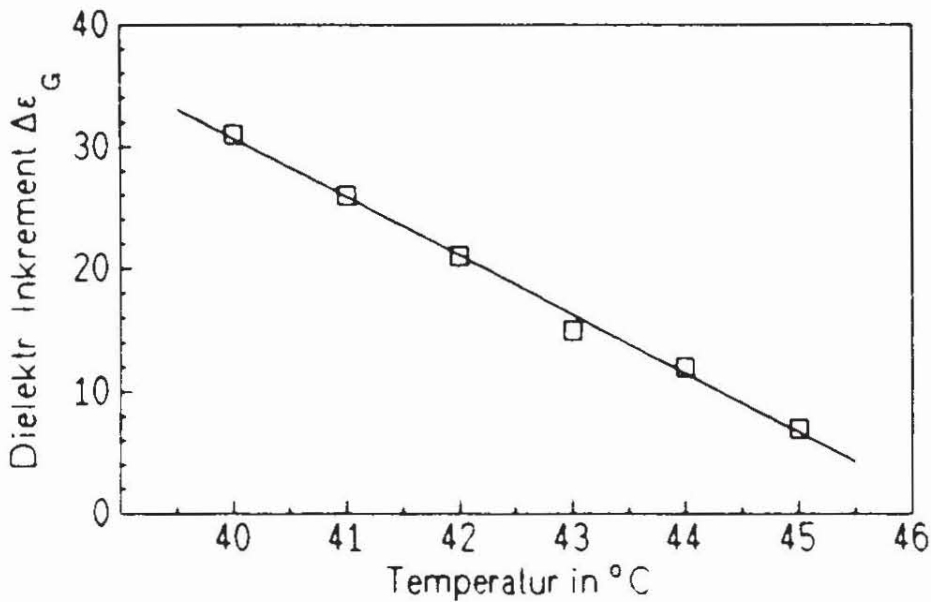


Abb. 5.11: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Inkremente $\Delta\epsilon_S$ der Soft-Mode (a) und $\Delta\epsilon_G$ der Goldstone-Mode (b). $\Delta\epsilon_S$ zeigt CURIE-WEISSches Temperaturverhalten.

Überstruktur wie auch auf das dielektrische Inkrement der GOLDSTONE Mode analog eines elektrischen Gleichfeldes zu wirken.

Bei allen Temperaturen wird ein Verankerungswinkel der azimuthalen Orientierung des Direktors an der oberen Substratgrenzfläche von $\Phi_0 = 0^\circ$ gefunden. Der Zellsymmetrie entsprechend beträgt der Verankerungswinkel an der unteren Grenzfläche 180° (vgl. Kap.

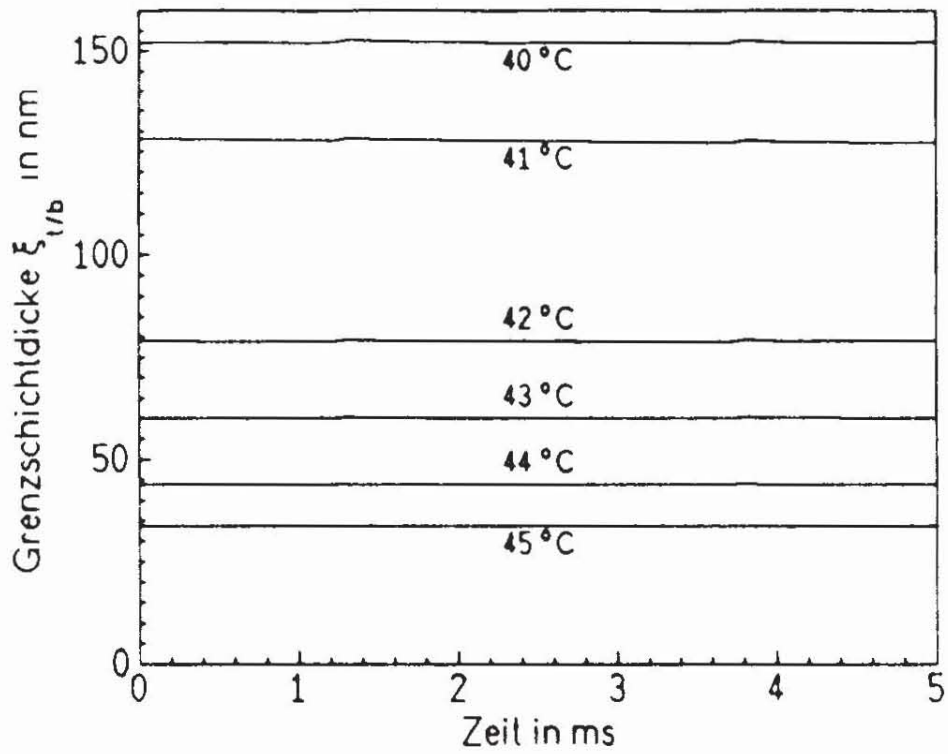
4.3, Abb. 4.3). Diese Verankerungswinkel führen zu einer Ausrichtung der spontanen Polarisation an den Grenzflächen der S_C^* Phase parallel zur Substratebene. Dieser Fall wird in der Literatur als *polare Grenzflächenbedingung* ("polar boundary conditions") bezeichnet, und häufig in SSFLC-Zellen beobachtet.

Hinweise auf die Uniformität des Schaltvorgangs erhält man aus einer Betrachtung des Zeit- und Temperaturverhaltens der Dicken nichtuniformer Bereiche innerhalb der Zelle. Diese resultieren als Lösungen der Bewegungsgleichungen bei der Simulation der elektrooptischen Messungen. In Abb. 5.12a ist der zeitliche Verlauf der oberen bzw. unteren Grenzschichtdicken ξ_t und ξ_b bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Aufgrund der Spiegelsymmetrie, die durch die speziellen Verankerungswinkel $\Phi_0 = 0^\circ$ und 180° für die gesamte Direktorkonfiguration der Zelle induziert wird, ist zu jedem Zeitpunkt t $\xi_t(t) = \xi_b(t)$. Die Dicken der nichtuniformen Bereiche ξ_t und ξ_b (Abb. 5.12a) sowie ξ_c (Abb. 5.12b) sind während des gesamten Schaltvorgangs und bei allen Temperaturen deutlich kleiner als die zur Messung verwendete Lichtwellenlänge $\lambda_0 = 520$ nm. Dies gilt ebenso für die Summe der Schichtdicken $\xi_t + \xi_c + \xi_b$, die während des Schaltvorgangs bei 40°C mit 380 nm ihr Maximum erreicht. Die Richtigkeit der Annahme eines optisch uniformen Schaltverhaltens wird somit auch durch die Simulationsrechnungen eindeutig bestätigt.

Insgesamt zeigen alle Schichtdicken eine starke Abnahme mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten resultiert aus den unterschiedlichen Abhängigkeiten der elastischen und der ferroelektrischen Potentialdichte vom Direktormeigungswinkel Θ . Die elastische Potentialdichte ist proportional zu $\sin^2\Theta$ (Gl. 4.19), die Potentialdichte der \bar{P}_s, \bar{E} -Wechselwirkung proportional zu $\sin\Theta$ (Gl. 4.31). Bei steigender Temperatur und abfallendem Θ sinkt somit die elastische Potentialdichte stärker als die ferroelektrische Potentialdichte im Volumen der Zelle, was zu dünneren Grenzschichtdicken führt. Dieses Verhalten läßt sich weiter quantifizieren: Die Längenausdehnung nichtuniformer Bereiche im elektrischen Feld wird üblicherweise über die *Kohärenzlänge des elektrischen Feldes* ξ beschrieben^[86-88]. Betrachtet man eine einzelne Grenzfläche, deren Verankerungswinkel Φ_0 mit der azimuthalen Orientierung des Direktors im Volumen der S_C^* Phase einen Querbiegungswinkel von $\Delta\Phi = \pm\pi/2$ aufweist, so gilt unter Vernachlässigung dielektrischer Wechselwirkungen:

$$\xi = \sqrt{k_s \sin^2\Theta / (P_s E)} \quad (\Delta\Phi = \pm\frac{\pi}{2}) \quad (5.3)$$

a:



b:

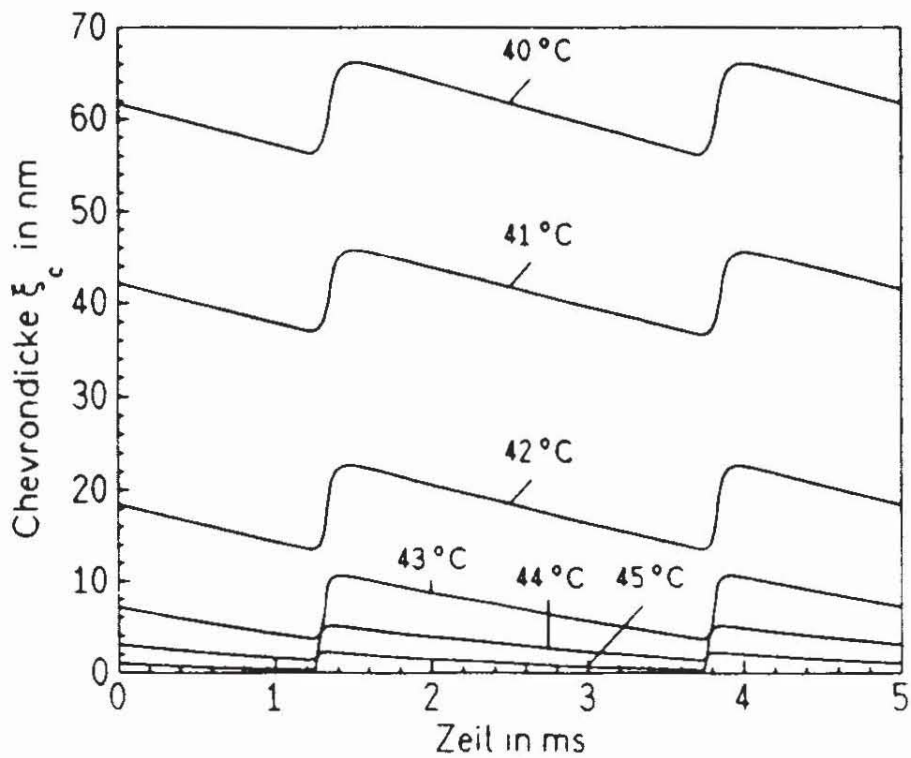


Abb. 5.12: Zeitlicher Verlauf der Dicke nichtuniformer Bereiche der Zelle, erhalten aus den in Abbn. 5.4 und 5.5a-f dargestellten Simulationen der temperaturabhängigen Messungen. a: Dicke der oberen (ξ_t) bzw. unteren (ξ_b) Grenzschicht ($\xi_t = \xi_b$); b: Dicke der Chevrongrenzschicht ξ_c

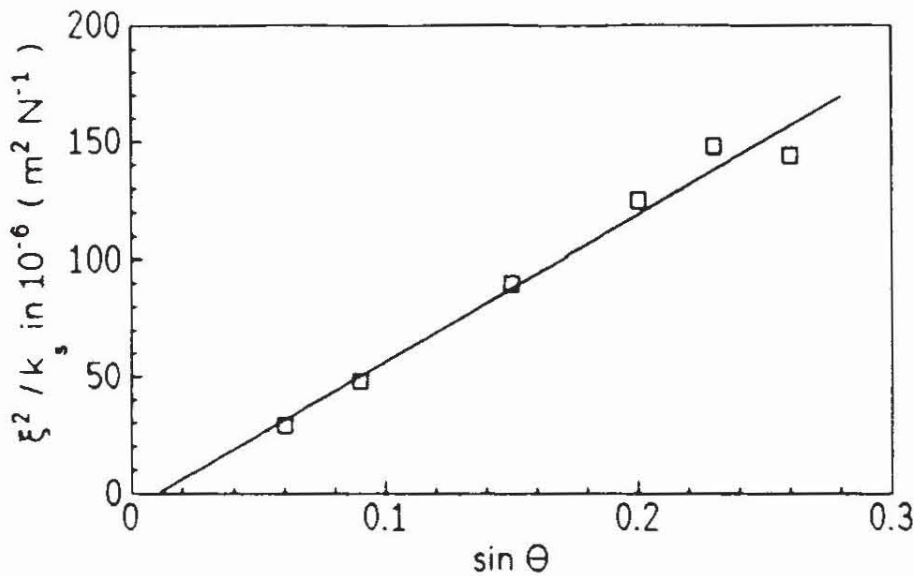


Abb. 5.13: Abhängigkeit der Grenzschichtdicken ξ_t bzw. ξ_b vom Direktorneigungswinkel Θ und der elastischen Querbiegunskonstante k_s . Aufgetragen wurde ξ^2/k_s als Funktion von $\sin\Theta$. Erläuterungen s. Text.

Diese Bedingungen sind für die oberen und unteren Grenzschichten während der stationären Schaltzustände näherungsweise erfüllt, da $\Phi_0 = 0^\circ$ und $\Phi = \pm 90^\circ$ (s. Abb. 5.6). Setzt man $P_s = P_0 \sin\Theta$, so erhält man:

$$\frac{\xi^2}{k_s} = \frac{1}{P_0 E} \sin\Theta \quad (5.4)$$

In Abb. 5.13 wurde ξ^2/k_s für die stationären Werte von ξ_t bzw. ξ_b (Abb. 5.12a) als Funktion von $\sin\Theta$ (Abb. 5.6b) für $E = 1 \text{ MV m}^{-1}$ aufgetragen. Man erhält eine lineare Beziehung, deren Steigung von $6.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ einen Wert $P_0 = 1.6 \text{ mC m}^{-2}$ liefert, welcher gut mit dem Wert von $P_0 = 1.9 \text{ mC m}^{-2}$ aus den Simulationsrechnungen korreliert. Die Differenzen erklären sich aus der Vernachlässigung dielektrischer Wechselwirkungen und der Näherung $\Delta\Phi = 90^\circ$ für alle betrachteten Temperaturen.

Die Dynamik der nichtuniformen Bereiche während des Schaltvorgangs wird durch zwei Faktoren bestimmt:

(i) Während der stationären Schaltzustände ist die spontane Polarisation in den uniformen Bereichen optimal zum elektrischen Feld orientiert, was zu einer minimalen Potentialdichte dieser Bereiche führt. Im Sinne der Minimierung des Gesamtpotentials der

Zelle wird daher das Volumen der uniformen auf Kosten der nichtuniformen Bereiche maximiert, was zu einer Kompression der nichtuniformen Schichten führt. Während des Schaltvorgangs steht die spontane Polarisation der Volumenbereiche nicht optimal zum Feld und die Potentialdichte dieser Bereiche steigt stark an. Damit verringert sich der Druck auf die nichtuniformen Schichten, was zu einer Expansion derselben in das Zellvolumen führt. Somit sollten die Dicken aller nichtuniformen Bereiche während des Schaltvorgangs zunehmen, was auch beobachtet wird (vgl. Abb. 5.12). Allerdings ist die Dickenänderung der oberen und unteren Grenzschichten deutlich kleiner als die der Chevrongrenzschicht. Hier spielt der zweite Faktor, der die Grenzschichtdicken beeinflusst eine wichtige Rolle:

(ii) Bei konstanter Potentialdichte im Volumen der Zelle hängt die Dicke eines nichtuniformen Bereiches vom Betrag des Querbiegungswinkels entlang der deformierten Schicht ab. Dieser ist für die obere Grenzschicht $\Delta\Phi_b = \Phi - \Phi_0 = \Phi$, für die untere Grenzschicht $\Delta\Phi_b = \pi - \Phi - (\pi - \Phi_0) = -\Phi$ und für die Chevrongrenzschicht $\Delta\Phi = \pi - 2|\Phi|$. Während eines Schaltvorgangs von $\Phi = -\pi/2$ nach $+\pi/2$ verkleinert sich also der Querbiegungswinkel entlang der oberen und unteren Grenzschichten, während er sich entlang der Chevrongrenzschicht vergrößert. Dies sollte zu einer Abnahme der oberen und unteren Grenzschichten sowie zu einer Zunahme der Chevrongrenzschichtdicke führen.

Im Falle der Substratgrenzschichten wirken also beide Einflußfaktoren gegenläufig und kompensieren sich zumindest teilweise, was die äußerst geringen Dickenänderungen dieser Bereiche erklärt (vgl. Abb. 5.12a). Im Gegensatz dazu addieren sich beide Einflußfaktoren in Bezug auf die Chevrongrenzschicht, was zu ausgeprägteren Dickenänderungen während des Schaltvorgangs bei allen Temperaturen führt (vgl. Abb. 5.12b).

Insgesamt sind jedoch alle Dickenänderungen der nichtuniformen Bereiche während des Schaltvorgangs außerordentlich klein und betragen nur wenige Nanometer. Dies folgt direkt aus der hohen Dämpfungskonstanten γ_ξ für die Ausbreitung der Querbiegungsdeformation. Der hohe Wert für γ_ξ läßt sich nicht anhand von Literaturwerten überprüfen, da das Konzept dynamischer nichtuniformer Grenzschichten in dieser Arbeit zum ersten Mal auf FLC-Zellen angewendet wurde. Dennoch läßt er sich anhand des in Kap. 5.2 diskutierten und in Abb. 5.2 dargestellten Experiments überprüfen:

Die Zeitspanne von ca. 2 Sekunden, die die Zelle nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes benötigt, um ausgehend von einem uniformen Schaltzustand eine vollständig nichtuniforme Direktorkonfiguration auszubilden, entspricht im Rahmen des hier

verwendeten Modells der Zeit, die die nichtuniformen Bereiche benötigen um von $\xi_t + \xi_c + \xi_b \approx 0$ bei $\Phi = \pi/2$ auf $\xi_t + \xi_c + \xi_b = d$ zu expandieren. Eine einzelne Grenzschicht, z. B. die obere Substratgrenzschicht, expandiert in dieser Zeit von $\xi_t \approx 0$ auf $\xi_t \approx d/4$. Die Bewegungsgleichung 4.46d liefert für diesen Fall mit $E = 0$, $\Phi = \pi/2$, $\Phi_0 = 0$ und $\delta = 0$:

$$\gamma_\xi \frac{d\xi_t}{dt} = \frac{\pi^2}{8} \frac{k_s \sin^2 \Theta_0}{d} \frac{1}{\xi_t^2} \quad (5.5)$$

Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen von $\xi_t(t=0) = \xi_0 \approx 0$ bis $\xi_t(t_{relax}) = d/4$ liefert schließlich:

$$t_{relax} \approx \frac{d^4 \gamma_\xi}{24\pi^2 k_s \sin^2 \Theta_0} \quad (5.6)$$

Das in Abb. 5.2 gezeigte Experiment wurde bei 40 °C in einer 4 μm dicken Zelle durchgeführt. Setzt man die aus den Simulationen für 40 °C resultierenden Werte für γ_ξ , k_s und Θ_0 ein, so erhält man $t_{relax} \approx 2.2$ s, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment steht. Hierdurch manifestiert sich der aus der Simulation ermittelte Wert für die Dämpfung der Querbiegunpropagation.

5.3.2 Abhängigkeit von der Anregungsamplitude

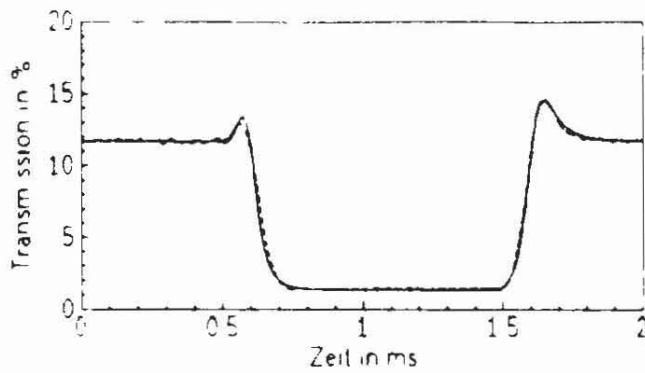
Eine exemplarische Meßreihe zur Amplitudenabhängigkeit der elektrooptischen Eigenschaften des untersuchten Systems ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die Abbildung zeigt die gemessenen und simulierten elektrooptischen Antworten einer $3.9 \mu\text{m}$ Zelle auf ein 500 Hz Rechteckfeld mit unterschiedlichen Amplituden. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $41 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Lichtwellenlänge von 520 nm und einer Zellorientierung von $\varphi_0 = 22.5^\circ$ durchgeführt. Man beobachtet bei höheren Feldamplituden eine Verkürzung der Schaltzeiten und eine Verschiebung der Transmissionen zu höheren Werten.

Die entsprechenden Simulationsrechnungen liefern insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Lediglich bei hohen Feldamplituden (2.0 und 2.5 MV m^{-1}) zeigen die Messungen während der "stationären" Schaltzustände eine Transmissionsdrift, die von den Rechnungen nicht reproduziert wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei hohen Wechselwirkungsenergien Bewegungsvorgänge bzw. Deformationen in der Zelle aktiviert werden, deren Ursachen im Rahmen des verwendeten Modells vernachlässigt wurden. Die betreffenden Bewegungsmechanismen könnten z.B. auf elastischen Deformationen der Schichtkonfiguration ($\nabla^2 \neq 0$, vgl. Kap. 1.2.6) oder nichtlinearen dielektrischen Effekten beruhen.

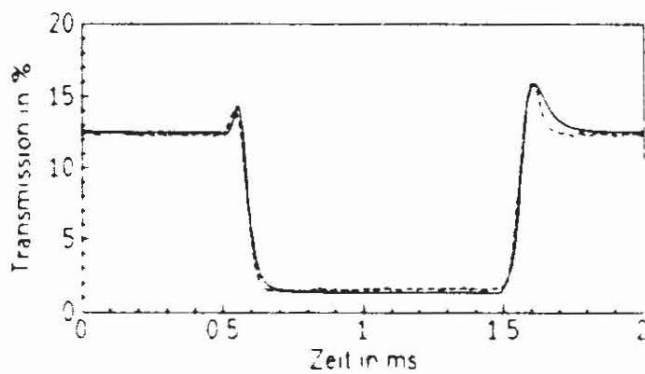
Alle Simulationen konnten mit dem für $41 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelten Konstantensatz (Tab. 5.2) konsistent durchgeführt werden. Lediglich das dielektrische Inkrement der GOLDSTONE Mode zeigt eine Amplitudenabhängigkeit, die im untersuchten Amplitudenbereich linear erfolgt und in Tab. 5.4 dokumentiert wird. Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß die Fluktuationen der GOLDSTONE Mode durch elektrische Gleichfelder unterdrückt werden. Für einen dielektrischen Vorgang ist die Feldpolarität ohne Bedeutung und die Wirkung eines Rechteckfeldes ist mit der eines Gleichfeldes vergleichbar. Es ist daher verständlich, daß das dielektrische Inkrement der GOLDSTONE Mode mit wachsender Amplitude des Rechteckfeldes abnimmt. Bei Verwendung von sinus- oder dreieckförmigen Feldverläufen wurde ein erheblich kleinerer Amplitudeneinfluß auf $\Delta\epsilon_G$ beobachtet (vgl. Kap. 5.3.4).

Betrachtet man den Verlauf des Schaltvorgangs in S_C -Koordinaten, also die zeitlichen Veränderungen des Azimutwinkels Φ (Abb. 4.15a) und des Direktorneigungswinkels Θ (Abb. 4.15b), so zeigt sich ein deutlicher Einfluß der jeweiligen Feldamplituden. Der Bereich, den der Azimutwinkel beim Schaltvorgang überstreicht, erhöht sich mit steigender Amplitude. Andererseits findet eine drastische Verkürzung der Schaltzeit in Φ statt. Diese beiden

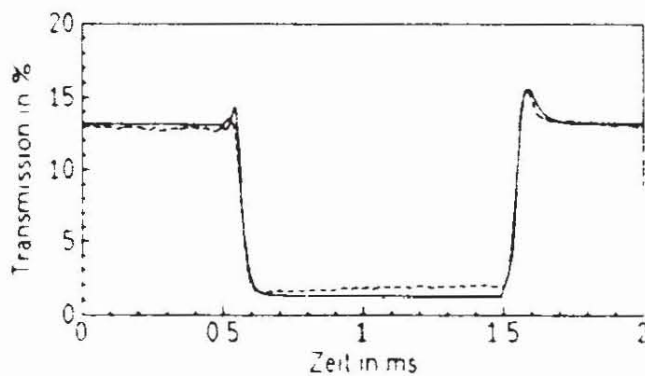
a: 1 MV m^{-1}



b: 1.5 MV m^{-1}



c: 2.0 MV m^{-1}



d: 2.5 MV m^{-1}

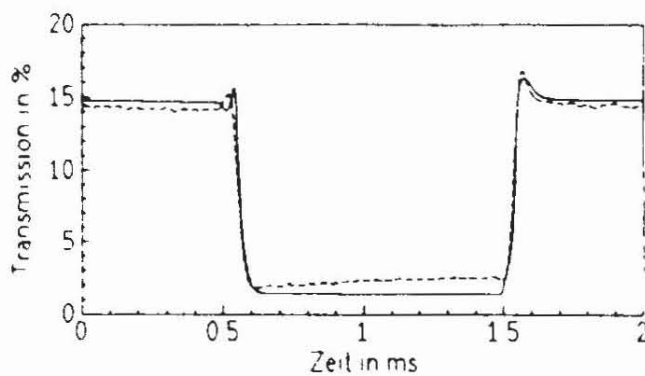
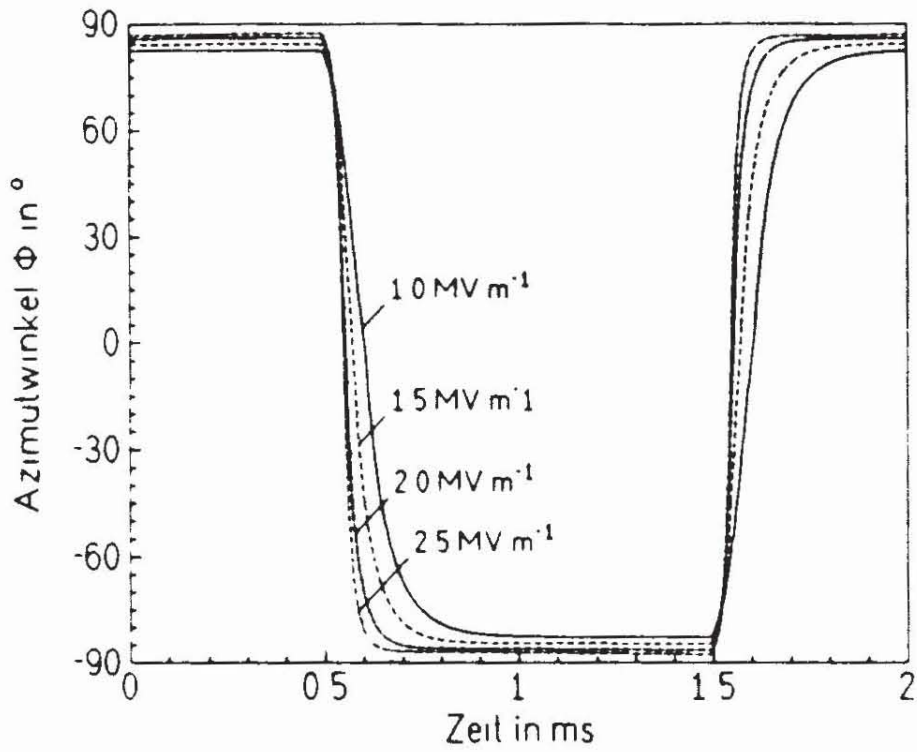


Abb. 5.14: Gemessene (unterbrochene Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Transmissionsverläufe des elektrooptischen Schaltvorgangs einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE, für ein 500 Hz Rechteckfeld unterschiedlicher Amplitude bei $41 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$ und $\varphi_0 \approx 22.5^\circ$.

a:



b:

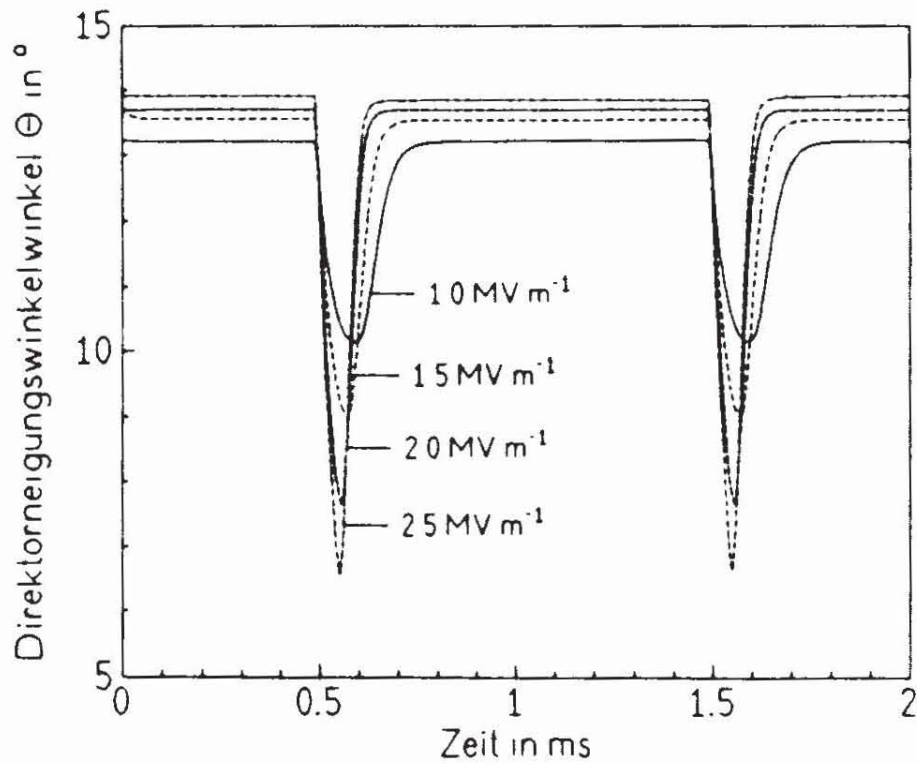


Abb. 5.15: Amplitudenabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs des Azimutwinkels Φ (a) und des Direktorneigungswinkels Θ (b), erhalten aus den in Abb. 5.14 dargestellten Simulationen.

Phänomene können durch das mit der Feldstärke linear anwachsende Drehmoment aus der ferroelektrischen \vec{P}_s, \vec{E} -Wechselwirkung erklärt werden. Ein höheres Drehmoment verschiebt einerseits die Balance mit den elastischen Rückstellkräften aus der Querbiegung während der stationären Phasen des Schaltvorgangs und erlaubt andererseits eine schnellere Bewegung bei gleichbleibendem Dissipationskoeffizienten γ_Φ . Der Abfall des Direktorsteigungswinkels während der Schaltvorgänge wächst mit der Feldamplitude linear an (vgl. Abb. 5.15b). Die Linearität dieses Verhaltens belegt, daß der Abfall auf dem elektroklinen Effekt beruht (vgl. Kap. 1.1.4).

Tab. 5.4: Abhängigkeit des dielektrischen Inkrements $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode des MCBDBPE von der Amplitude E_0 eines 500 Hz Rechteckfeldes in einer $3.9 \mu\text{m}$ Zelle bei 41°C .

$E_0 / \text{MV m}^{-1}$	1.0	1.5	2.0	2.5
$\Delta\epsilon_G$	20	15	10	5

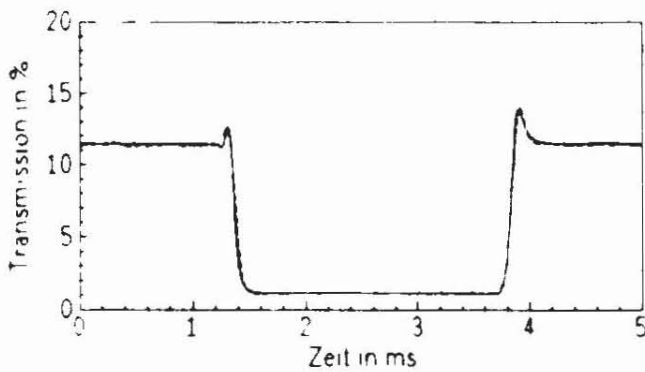
5.3.3 Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz

Die Abhängigkeit des Schaltvorgangs von der Frequenz des anregenden elektrischen Feldes ist in Abb. 5.16 anhand einer exemplarischen Meßreihe dargestellt. Die Abbildung zeigt gemessene und simulierte Transmissionsantworten einer $3.9 \mu\text{m}$ Zelle auf ein 1 MV m^{-1} Rechteckfeld unterschiedlicher Frequenz bei $41 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Lichtwellenlänge von $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$ und der Zellorientierung $\varphi_0 = 22.5^\circ$. Im Frequenzbereich von 200 bis 1000 Hz (Abb. 5.16a–c) findet man insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Transmissionsverhalten. Bei 2000 Hz (Abb. 5.16d) jedoch treten deutliche Unterschiede zwischen gemessenem und berechnetem Transmissionsverlauf auf, die auf die Relaxation des Schaltvorgangs zurückgeführt werden können. In diesem Grenzbereich ist die Voraussetzung eines einheitlichen, optisch uniformen Schaltvorgangs nur noch bedingt erfüllt. Bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung der Zelle mit anliegendem $2000 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld beobachtet man Strömungen und Fluktuationen sowie Bereiche unterschiedlicher Farbe bzw. Doppelbrechung innerhalb der Zelle. Bei 3000 Hz schließlich tritt kein makroskopisch detektierbarer Schaltvorgang mehr auf. Stattdessen kann ein außerordentlich starker elektroakustischer Effekt beobachtet werden, der in Kap. 7 charakterisiert wird.

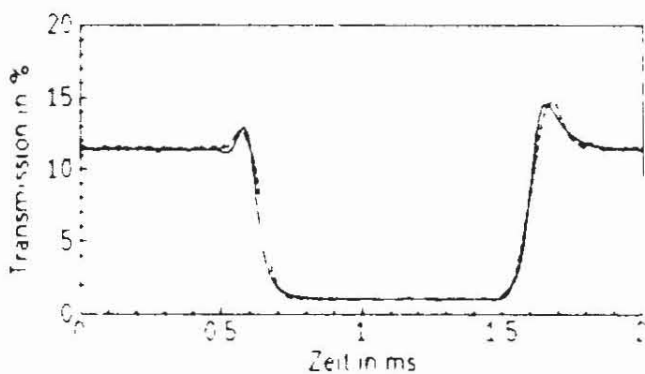
Die Relaxation des makroskopischen, elektrooptischen Schaltvorgangs wird auch durch die zeitlichen Verläufe des Azimutwinkels Φ und des Direktorneigungswinkels Θ bestätigt, die aus den Simulationsrechnungen resultieren und in Abb. 5.17 dargestellt sind. Bei 200 und 500 Hz erreichen sowohl der Azimutwinkel, wie auch der Direktorneigungswinkel einen Sättigungswert, der zeitlich konstant wird und die jeweiligen stationären Schaltzustände repräsentiert. Bei 1000 Hz wird dieser Sättigungswert im Verlauf des Schaltvorgangs zwar noch erreicht, er wird aber nicht mehr stationär. Bei 2000 Hz schließlich wird kein stationärer Schaltzustand mehr erreicht: Der Direktor oszilliert zwischen beiden Schaltzuständen, ohne einen zeitlich stationären Schaltzustand zu erreichen.

Alle Simulationen wurden mit dem Konstantensatz, der für $41 \text{ }^\circ\text{C}$ aus den temperaturabhängigen Messungen ermittelt wurde (s. Tab. 5.2), durchgeführt. Zusätzlich zu der in Kap. 5.3.2 beschriebenen Amplitudenabhängigkeit zeigte sich auch eine Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Inkrements $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode. Man beobachtet eine deutliche Abnahme von $\Delta\epsilon_G = 25$ bei 200 Hz auf $\Delta\epsilon_G = 11$ bei 2000 Hz, die mit der Relaxation der GOLDSTONE Mode Beiträge erklärt werden kann: Mit zunehmender Frequenz des elektrischen Feldes wird die Kopplung zwischen den Richtungsfluktuationen der spontanen Polarisation

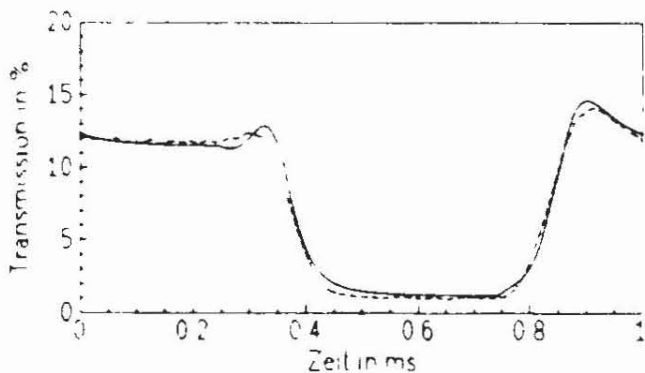
a: 200 Hz



b: 500 Hz



c: 1 kHz



d: 2 kHz

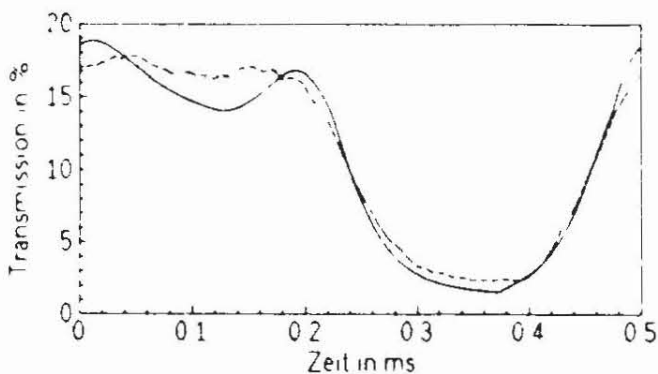
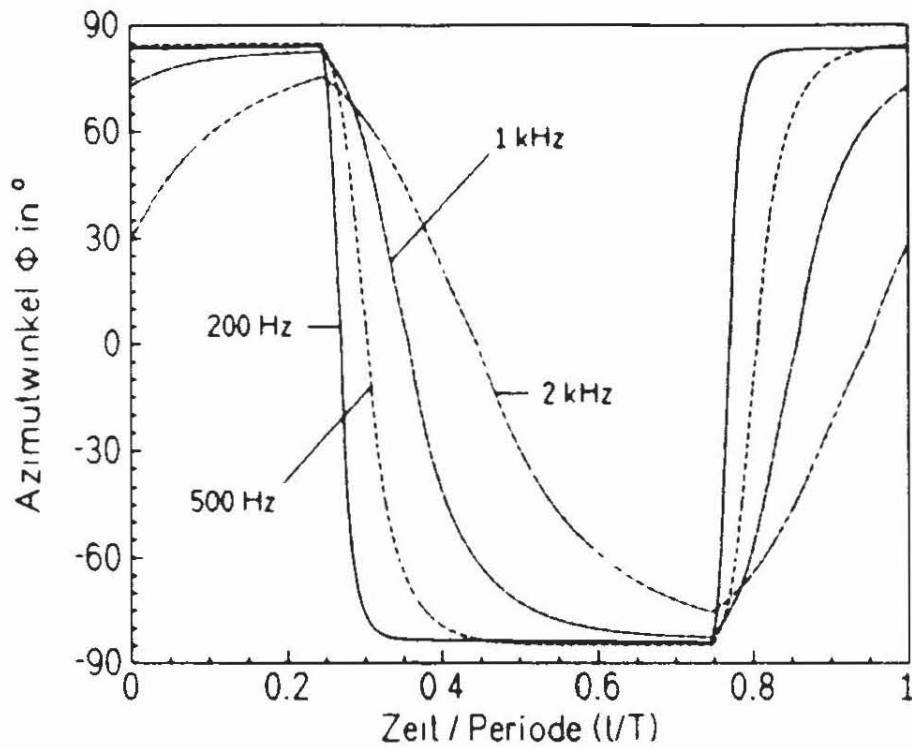


Abb. 5.16: Gemessene (unterbrochene Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Transmissionsverläufe des elektrooptischen Schaltvorgangs einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE, für ein 1 MV m^{-1} Rechteckfeld unterschiedlicher Frequenz bei $41 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$ und $\varphi_0 \approx 22.5^\circ$.

a:



b:

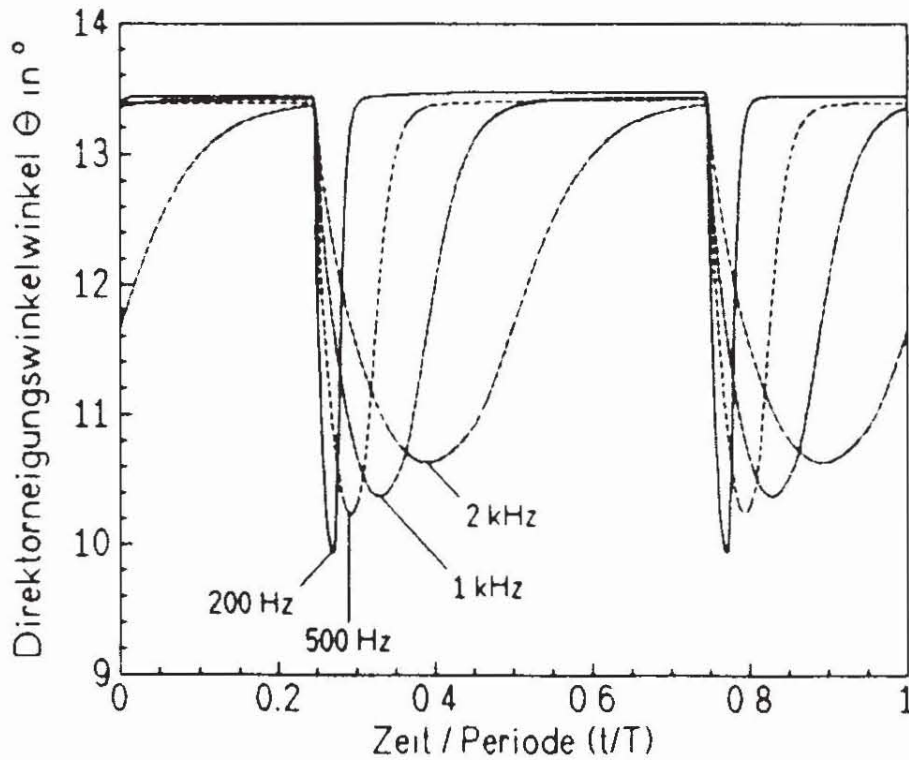


Abb. 5.17: Frequenzabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs des Azimutwinkels Φ (a) und des Direktorneigungswinkels Θ (b), erhalten aus den in Abb. 5.16 dargestellten Simulationen. Die Zeitachse wurde auf die jeweilige Periodendauer des anregenden elektrischen Feldes normiert.

und dem elektrischen Feld schwächer. Diese Relaxation der GOLDSTONE Mode wird auch mittels der dielektrischen Spektroskopie im Frequenzbereich von 10^2 bis 10^3 Hz gefunden^[54,56,57]. Die Relaxation der GOLDSTONE Mode ist ursächlich mit der Relaxation des makroskopischen, elektrooptischen Schaltvorgangs verknüpft, da sowohl die GOLDSTONE Mode (Φ -Fluktuationen) wie auch der Schaltvorgang (gerichtete Φ -Bewegung) der gemeinsamen viskosen Dämpfung γ_Φ unterliegen. Somit erfolgen ihre jeweiligen Relaxationen im gleichen Frequenzbereich, was durch die frequenzabhängigen Messungen und Simulationen bestätigt wird. Die aus den Simulationen erhaltenen, frequenzabhängigen Werte des dielektrischen Inkrements $\Delta\epsilon_G$ sind in Tab. 5.5 aufgeführt.

Tab. 5.5: Abhängigkeit des dielektrischen Inkrements $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode des MCBDBPE von der Frequenz ν eines 1 MV m^{-1} Rechteckfeldes in einer $3.9 \mu\text{m}$ Zelle bei 41°C .

ν / Hz	200	500	1000	2000
$\Delta\epsilon_G$	25	22	18	11

5.3.4 Abhängigkeit von der Anregungsfunktion

Neben der Temperatur sowie der Anregungsamplitude und -frequenz bestimmt auch die Funktionalität des elektrischen Feldes, das den Schaltvorgang induziert, die Transmissionsantwort der FLC Zelle. In Abb. 5.18 sind die gemessenen und die simulierten Transmissionsantworten auf ein 200 Hz / 1 MV m⁻¹ Feld mit rechteckförmigem (Abb. 5.18a), sinusförmigem (Abb. 5.18b) und dreieckförmigem (Abb. 5.18c) Verlauf dargestellt. Die Messungen wurden bei 40 °C, einer Lichtwellenlänge von $\lambda_0 = 546$ nm und einer Zellorientierung von $\varphi_0 = 22.5^\circ$ durchgeführt. Beim Übergang von Rechteckfeldern auf Sinus- und Dreieckfelder beobachtet man einen drastischen Anstieg der Schaltzeiten und eine geringere Transmissionskonstanz der "stationären" Schaltzustände.

Diese Veränderungen der Transmissionsantwort mit der Feldfunktionalität werden durch die Simulationsrechnungen insgesamt richtig wiedergegeben. Allerdings läßt die Güte der Anpassung bei Sinus- und Dreieckanregung deutlich nach. Diese Veränderungen können mit einem Anwachsen der nichtuniformen Bereiche innerhalb der Zelle erklärt werden: Im zeitlichen Mittel einer Periode ist die Feldstärke bei Sinus- und Dreieckfeld kleiner als die des Rechteckfeldes. Dies wird durch die jeweiligen Effektivfelder bei gleicher Feldamplitude E_0 beschrieben:

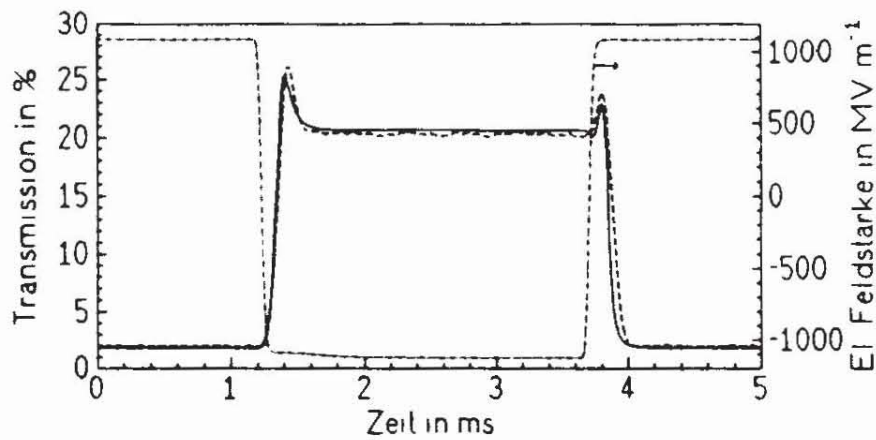
$$\text{Rechteckfeld: } E_{\text{eff}} = E_0$$

$$\text{Sinusfeld: } E_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0$$

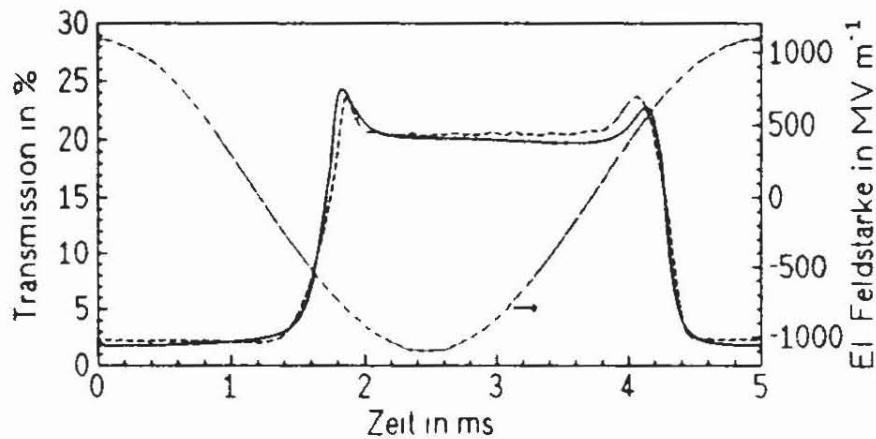
$$\text{Dreieckfeld: } E_{\text{eff}} = \frac{1}{2} E_0$$

Hierdurch bedingt, verringert sich auch die Stabilisierung der uniformen Direktorkonfiguration, da die aus der \vec{P}_s, \vec{E} -Wechselwirkung resultierende ferroelektrische Potentialdichte im zeitlichen Mittel anwächst, was zu einer Vergrößerung der nichtuniformen Bereiche führt. Damit verschlechtern sich die Voraussetzungen sowohl für die Analyse der Direktorbewegung als auch für die Transmissionsberechnung aus den Simulationen, und es resultiert eine abnehmende Qualität der Simulationen für Sinus- und Dreieckfelder. Aus diesem Grund wurden die meisten Messungen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, mit Rechteckfeldern aufgenommen.

a: Rechteckfeld



b: Sinusfeld



c: Dreieckfeld

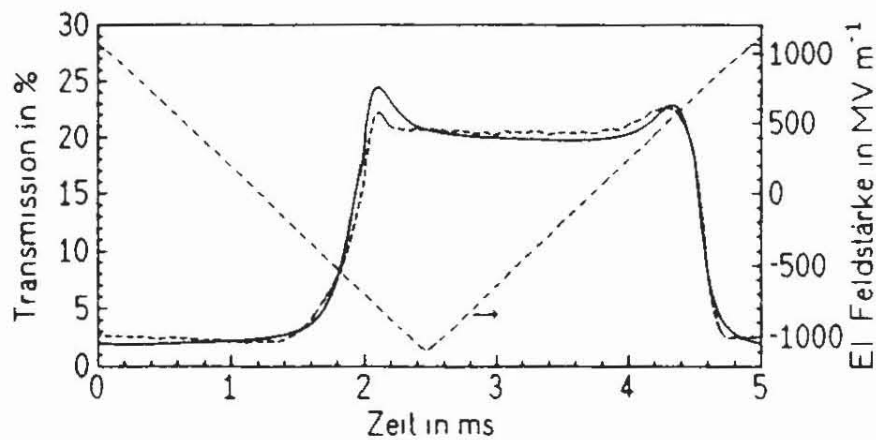


Abb. 5.18: Gemessene (unterbrochene Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Transmissionsverläufe des elektrooptischen Schaltvorgangs einer $3.6 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE, für ein $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Feld unterschiedlicher Funktionalität bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$ und $\varphi_0 \approx 22.5^\circ$. Die jeweiligen Feldverläufe sind ebenfalls in den Diagrammen dargestellt.

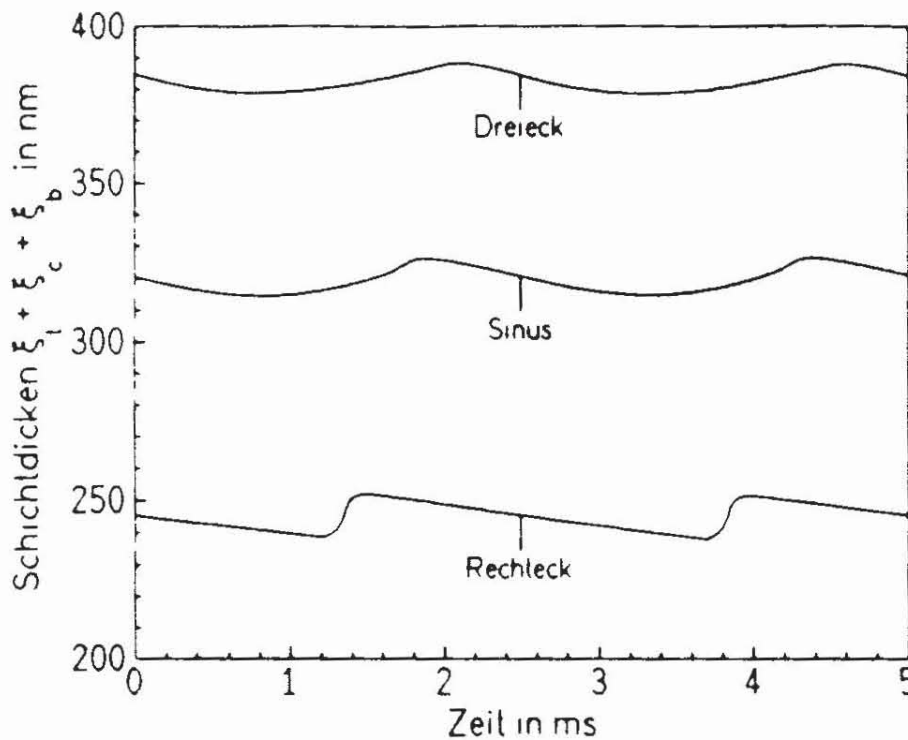


Abb. 5.19: Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Summe aller nichtuniformen Schichtdicken $\xi_1 + \xi_c + \xi_b$ einer $3.6 \mu\text{m}$ Zelle von der Funktionalität des angelegten elektrischen Feldes (200 Hz, 1 MV m^{-1}). Die einzelnen Dicken der nichtuniformen Bereiche wurden aus den in Abb. 5.18 dargestellten Simulationen ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) erhalten.

Diese Interpretation bestätigt sich, wenn man die Dicke der nichtuniformen Schichten betrachtet, die aus den entsprechenden Simulationsrechnungen resultieren. In Abb. 5.19 ist die Summe der Schichtdicken $\xi_1 + \xi_c + \xi_b$ für die verschiedenen Anregungsfunktionen aufgetragen, und man erkennt ein deutliches Anwachsen der nichtuniformen Schichtdicken bei Feldern mit niedrigerer Effektivspannung.

Grundlage für die Simulationsrechnungen waren wiederum die in Tab. 5.2 verzeichneten Konstanten für $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Allerdings zeigten sowohl das dielektrische Inkrement der GOLDSTONE Mode als auch der Dissipationskoeffizient γ_Φ der azimuthalen Bewegung deutliche Veränderungen bei sinus- und dreieckförmigem elektrischem Feldverlauf. Die entsprechenden Abhängigkeiten sind in Tab. 5.6 dokumentiert. Das Anwachsen des dielektrischen Inkrements der GOLDSTONE Mode bei sinus- und dreieckförmigen Feldverläufen erklärt sich, wenn man die Unterdrückung der dielektrischen GOLDSTONE Mode Beiträge durch Rechteckfelder berücksichtigt (vgl. Kap. 5.3.2). Bislang konnte jedoch kein plausibler Grund für das Anwachsen der Rotationsviskosität γ_Φ gefunden werden. Auffallend ist aber, daß sich die

Werte der jeweiligen Rotationsviskositäten mit 0.48 Pa s : 0.70 Pa s : 1.0 Pa s wie 1 : $\sqrt{2}$: 2, also umgekehrt proportional zu den jeweiligen Effektivspannungen, verhalten. Dies weist auf ein nicht-NEWTONSches Fließverhalten der ferroelektrischen Flüssigkristalle hin, deren Viskosität eine gewisse Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Scherbeanspruchung zeigt. Die bislang kaum untersuchte Hydrodynamik dieser Systeme scheint äußerst komplex zu sein.

Tab. 5.6: Abhängigkeit des dielektrischen Inkrements $\Delta\epsilon_G$ der GOLDSTONE Mode und der azimuthalen Rotationsviskosität γ_ϕ des MCBDBPE von der Funktionalität des Anregungsfeldes mit einer Frequenz von 200 Hz und einer Amplitude von 1 MV m^{-1} , gemessen in einer $3.6 \mu\text{m}$ Zelle bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elektr. Feldverlauf	Rechteckfeld	Sinusfeld	Dreieckfeld
$\gamma_\phi / \text{Pa s}$	0.48	0.70	1.0
$\Delta\epsilon_G$	28	40	42

5.4 Reversible und irreversible Schichtumorientierungen

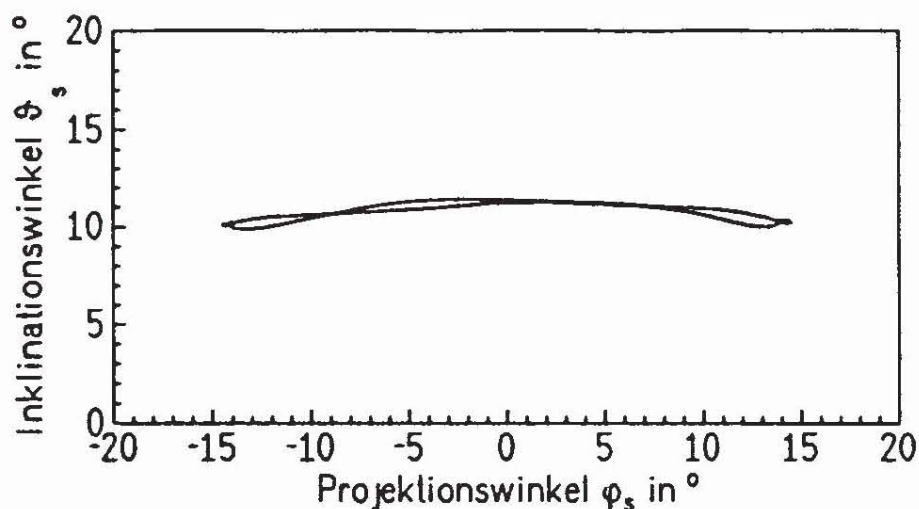
Die Messungen und Simulationen des vorangehenden Abschnitts bezogen sich auf Schaltvorgänge in Zellen mit senkrechter Schichtorientierung, die durch Hochfeldbehandlung von Zellen mit einer Chevron-Geometrie der smektischen Schichtanordnung erhalten wurden. Alle Messungen und Simulationen an diesen Zellen lieferten einen konstanten Schichtneigungswinkel δ , d. h. die Orientierung der smektischen Schichten wird während des Schaltvorgangs nicht verändert.

Dieses Bild ändert sich drastisch, wenn die anfangs vorliegende Chevron-Zelle vor einer elektrischen Hochfeldbehandlung untersucht wird. In diesem Fall beobachtet man eine Direktortrajektorie, die mit einer Umorientierung der smektischen Schichten (*"Schichtbewegung"*) während des Schaltvorgangs verbunden ist. Diese Schichtumorientierung ist bei mittleren Feldstärken ($\approx 1 \text{ MV m}^{-1}$) reversibel und wiederholt sich bei jedem Schaltvorgang. Im Bereich hoher Feldstärken ($\approx 10 \text{ MV m}^{-1}$) findet dann eine irreversible Schichtumorientierung statt, die in jüngster Zeit von mehreren Autoren beschrieben wurde^[78-81] und die als Hochfeldbehandlung zur Erzeugung senkrechter Schichtgeometrien dient.

5.4.1 Gekoppelte Direktor- und Schichtumorientierungen

Die Abbildung 5.20 zeigt gemessene Trajektorien der Direktorbewegung vor (Abb. 5.20a) und nach (Abb. 5.20b) einer Hochfeldbehandlung an einer $3.9 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit MCBDBPE. Beide Direktortrajektorien resultieren aus Transmissionsmessungen, die bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Lichtwellenlänge von 546 nm , einer Zellorientierung von $\varphi_0 = 22.5^\circ$ und mit einem $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld durchgeführt wurden. Die Hochfeldbehandlung führt zu einer drastischen Veränderung der Direktortrajektorie: Vor der Hochfeldbehandlung bewegt sich der Direktor während des Schaltvorgangs bei annähernd konstantem Inklinationwinkel auf einer nahezu geraden Linie, parallel zur Projektionswinkelachse. Nach der Hochfeldbehandlung findet man die typische Trajektorie einer Kegelmantelbewegung des Direktors, wie sie im vorangehenden Abschnitt ausführlich untersucht und diskutiert wurde.

a:



b:

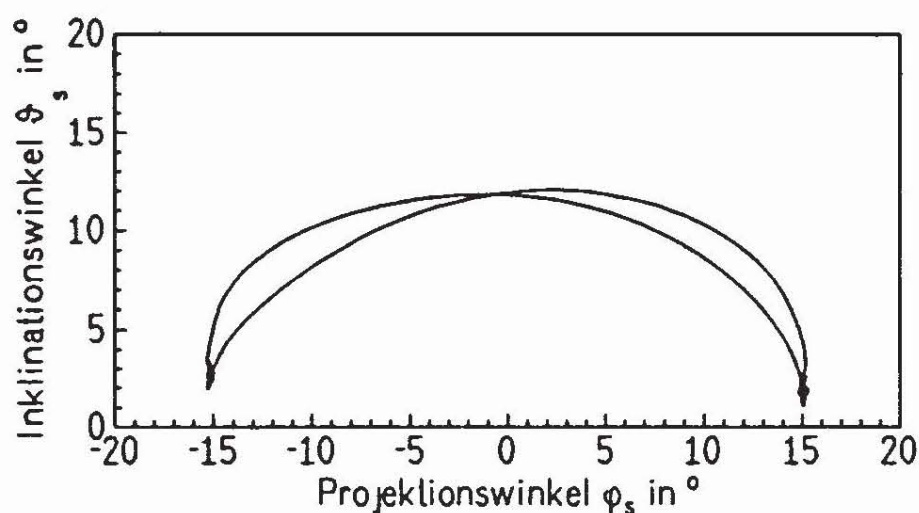


Abb. 5.20: Trajektorien der Direktorbewegung von MCBDBPE während des Schaltvorgangs bei einem $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld vor (a) und nach (b) einer elektrischen Hochfeldbehandlung.

Es stellt sich somit die Frage, durch welchen Schaltmechanismus die lineare Trajektorie vor der Hochfeldbehandlung und ihre Veränderung durch die Hochfeldbehandlung erklärt werden kann. In Kap. 5.3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine elektrokline Bewegung, d. h. eine feldinduzierte Veränderung des Direktormeigungswinkels Θ , prinzipiell zu einer linearen Direktortrajektorie führt. Dieser Erklärungsansatz kommt jedoch für das hier betrachtete Problem nicht in Frage, da die aus der Kopplung von spontaner Polarisation \bar{P}_s und elektrischem Feld \bar{E} resultierende Wechselwirkungsenergie zwar ausreicht, um gewisse Veränderungen des Direktormeigungswinkels zu induzieren, nicht aber um eine Winkeländerung von ca. 30° , wie sie bei der Trajektorie in Abb. 5.20a auftritt, zu erklären.

Mit den in Kap. 5.3 ermittelten Konstanten beträgt der Energiegewinn aus der \vec{P}_s, \vec{E} -Wechselwirkung bei 40 °C maximal $g_{\text{ferro}} = P_0 E \sin\theta = 45 \text{ J m}^{-3}$ und ist damit um ca. eine Größenordnung zu klein, um die Schwelle des LANDAU Potentials, das bei 40 °C ungefähr 300 J m^{-3} (s. Abb. 5.7) beträgt, zu überwinden. Auch eine Veränderung der LANDAU Koeffizienten (s. Gl. 4.12) durch die Hochfeldbehandlung erscheint sehr unwahrscheinlich, da LANDAU Koeffizienten thermodynamische Größen sind, die im wesentlichen von der Temperatur, nicht aber von der Vorgeschichte des Systems abhängen.

Ein möglicher Erklärungsansatz resultiert aus der experimentellen Beobachtung, daß die Direktorbewegung vor der Hochfeldbehandlung bei konstantem Inklinationswinkel, d. h. bei konstantem Winkel zwischen dem Direktor und der Substratebene abläuft. Eine derartige Bewegung kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß eine relativ starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen der S_C^* Phase und den Substratgrenzflächen existiert, die den Winkel zwischen Direktor und Substratebene auch während des Schaltvorgangs konstant hält. Die Annahme einer solchen Wechselwirkung erscheint weder ungewöhnlich noch grundsätzlich neu: Bereits die Unterdrückung der helikalen Überstruktur in dünnen FLC-Zellen ("Oberflächenstabilisierung") wurde 1980 von CLARK und LAGERWALL mit einer Wechselwirkung erklärt, die den Winkel zwischen Direktor und Substratebene fixiert (vgl. Kap. 1.3.1)^[20,53]. In den Jahren 1986 und 1987 wurde das Auftreten des Direktorgrenzflächenwinkels ("pre-tilt") und der Chevron-Geometrie ebenfalls mit einer derartigen Grenzflächenwechselwirkung erklärt (vgl. Kap. 1.3.2)^[73,74,83,84].

Da sich die Richtung der spontanen Polarisation bei Feldumkehr nur durch Veränderung des Azimutwinkels umkehren kann und auch die Größe des elektroklinen Effekts bzw. der LANDAU-Konstanten durch die Hochfeldbehandlung nur unwesentlich beeinflußt wird, muß grundsätzlich angenommen werden, daß der Direktor innerhalb des S_C Koordinatensystems auch in der Chevron-Geometrie vor der Hochfeldbehandlung eine Kegelmantelbewegung durchführt, bei der er sich durch Veränderung seines Azimutwinkels Φ und bei weitgehend konstantem Direktorneigungswinkel θ um die Schichtnormale dreht. *Die Kegelmantelbewegung des Direktors kann aber nur dann bei konstantem Inklinationswinkel erfolgen, wenn gleichzeitig eine reversible Veränderung des Schichtneigungswinkels δ ("Schichtumorientierung", "Schichtbewegung") stattfindet.* Diese, letztendlich rein geometrische Notwendigkeit wird in den Abbildungen 5.21 und 5.22 illustriert:

Abbildung 5.21 demonstriert zunächst die Entstehung einer halbkreisförmigen Trajektorie im Laborkoordinatensystem durch eine reine Kegelmantelbewegung des Direktors bei *fixierter*

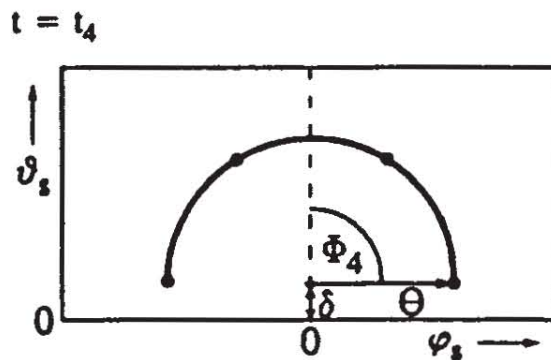
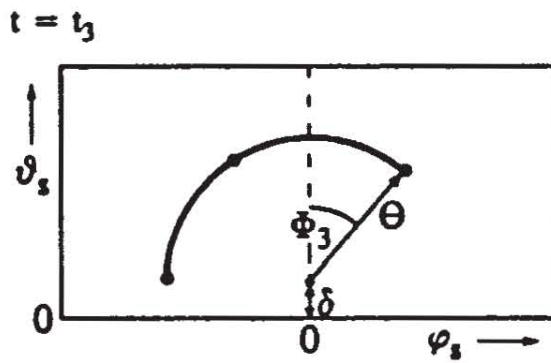
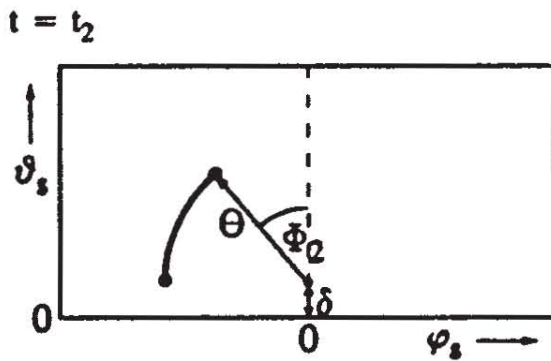
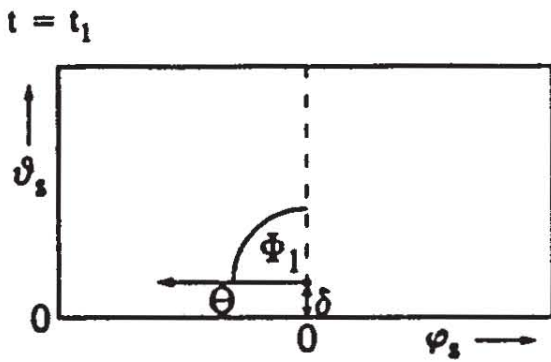


Abb. 5.21: Idealisierter Schaltmechanismus bei fixierter Schichtorientierung ($\delta = \text{const.}$). Bei konstantem Direktorneigungswinkel Θ findet eine azimutale Drehung des Direktors um $\Delta\Phi = \pi$ statt ("Kegelmantelbewegung"). Man erhält eine halbkreisförmige Trajektorie.

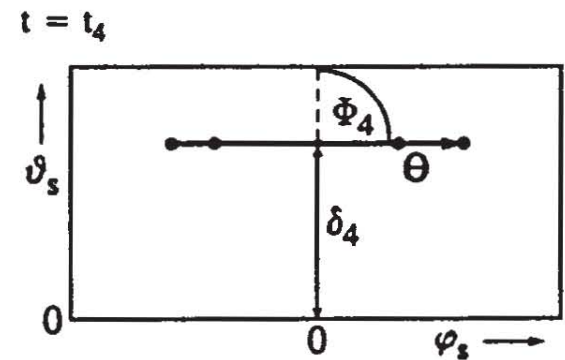
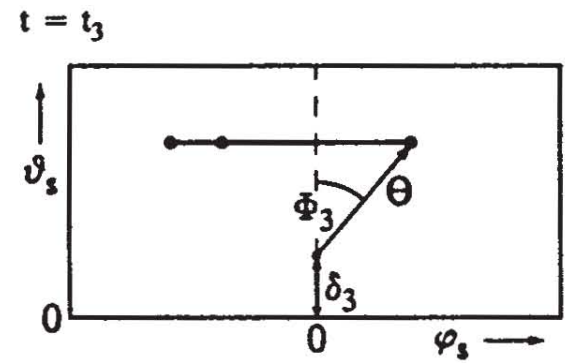
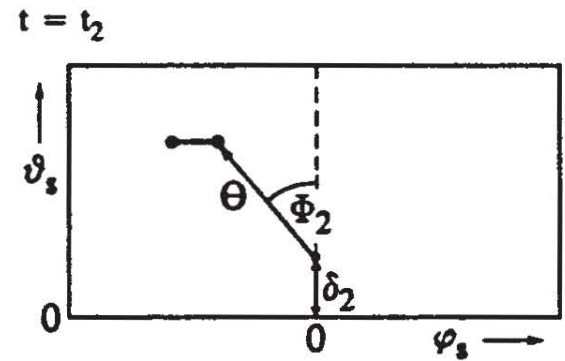
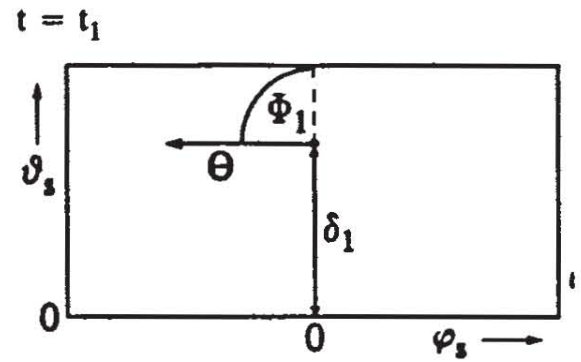


Abb. 5.22: Idealisierter Schaltmechanismus bei fixiertem Inklinationwinkel ($\vartheta_s = \text{const.}$). Zusätzlich zur Kegelmantelbewegung des Direktors findet eine reversible Veränderung des Schichtneigungswinkels δ statt ("Schichtbewegung"). Die Überlagerung beider Bewegungen liefert eine lineare Trajektorie.

Schichtgeometrie: Zu Beginn des Schaltvorgangs ($t = t_1$, Abb. 5.21) weist der Direktor einen Azimutwinkel $\Phi_1 \approx -90^\circ$, einen bestimmten Direktorneigungswinkel Θ und einen (kleinen) Schichtneigungswinkel δ auf. Eine Umkehr des äußeren elektrischen Feldes induziert eine Umkehr der spontanen Polarisation, wobei sich der Azimutwinkel von -90° auf $+90^\circ$ verändert. Der Endzustand mit $\Phi_4 \approx +90^\circ$ ist zum Zeitpunkt $t = t_4$ (Abb. 5.21) erreicht. Zwischen t_1 und t_4 verändert sich der Azimutwinkel kontinuierlich ($t = t_2, t_3$), wobei der Direktorneigungswinkel Θ und der Schichtneigungswinkel δ konstant bleiben. Aus der azimuthalen Drehung resultiert eine halbkreisförmige Trajektorie im Laborkoordinatensystem (vgl. Abb. 5.21). Der in Abb. 5.21 dargestellte Schaltmechanismus einer Kegelmantelbewegung wird nach der Hochfeldbehandlung gefunden und wurde im vorangehenden Abschnitt diskutiert.

Die Situation vor der Hochfeldbehandlung ist in Abb. 5.22 illustriert: Zu Beginn des Schaltvorgangs ($t = t_1$) weist die Direktororientierung wiederum einen Azimutwinkel $\Phi_1 \approx -90^\circ$ auf. Gleichzeitig liegt durch Grenzflächenwechselwirkungen ein bestimmter Inklinationswinkel ϑ_s des Direktors zur Substratgrenzfläche vor. Hieraus resultiert ein relativ großer Schichtneigungswinkel δ_1 , der die Bildung der Chevron-Geometrie, die vor der Hochfeldbehandlung beobachtet wird, repräsentiert (vgl. Abb. 5.22, $t = t_1$). Während des Schaltvorgangs führt der Direktor, wie in Abb. 5.21, eine Kegelmantelbewegung bei konstantem Direktorneigungswinkel Θ aus, in deren Verlauf sich der Azimutwinkel von $\Phi_1 \approx -90^\circ$ nach $\Phi_4 \approx +90^\circ$ verändert. Wenn die Verankerung der Direktororientierung an den Substratgrenzflächen stark genug ist, um den Inklinationswinkel auch während des Schaltvorgangs mit $\vartheta_s = \text{const.}$ zu fixieren, dann kann der Schaltvorgang nur stattfinden, wenn sich hierbei der Schichtneigungswinkel δ entsprechend ändert (siehe $t = t_2$ und t_3 in Abb. 5.22). Die Veränderung des Schichtneigungswinkels kompensiert die Inklinationswinkeländerungen aus der Kegelmantelbewegung und der Schaltvorgang verläuft bei konstantem Inklinationswinkel ϑ_s . Hieraus resultiert eine lineare Trajektorie (vgl. Abb. 5.22). Die Schichtbewegung in δ entspricht formal einer Relativbewegung des S_C -Koordinatensystems zum Laborkoordinatensystem, die sich der Kegelmantelbewegung des Direktors innerhalb des S_C -Koordinatensystems überlagert (*gekoppelte Direktor- und Schichtbewegung*).

Mit diesen Überlegungen stellt sich die experimentell gefundene Situation wie folgt dar: Nach Abkühlen aus der S_A^* Phase existiert eine feste Verankerung des Direktors an der Substratgrenzfläche, die durch starke Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den FLC-Molekülen und der Substratgrenzfläche verursacht wird und zu einem festen Inklinationswinkel ϑ_s des Direktors führt. Diese Fixierung des Inklinationswinkels erklärt einerseits die

Bildung einer Chevron-Geometrie der smektischen Schichtkonfiguration in der S_C^* Phase (vgl. Kap. 1.3.2), und führt andererseits zu einer wesentlichen Beeinflussung des elektrooptischen Schaltvorgangs in Form einer zusätzlichen, reversiblen Schichtbewegung. Diese Schichtbewegung überlagert sich der üblichen Kegelmantelbewegung des Direktors und erlaubt die Beibehaltung eines festen Inklinationswinkels während des Schaltvorgangs (Abbn. 5.20a und 5.22).

Während der Hochfeldbehandlung werden starke elektrische Felder angelegt, die mittels der \vec{P}_s, \vec{E} -Wechselwirkung zu beträchtlichen Drehmomenten sowohl auf den Direktor, wie auch auf die Schichtnormale bzw. die Schichten führen. Hierdurch wird der Direktor aus seiner Verankerung an den Substratgrenzflächen gelöst und die smektischen Schichten werden *irreversibel* in eine senkrechte Orientierung überführt. Offensichtlich findet während der Hochfeldbehandlung eine drastische Veränderung der Verankerungsbedingungen bzw. Grenzflächenwechselwirkungen statt. Wie diese Veränderungen auf molekularer Ebene ablaufen, ist derzeit unbekannt. Die irreversible Schichtaufrichtung während einer Hochfeldbehandlung wurde aber unabhängig voneinander mit verschiedenen Untersuchungsmethoden gefunden^[78-81] und ist inzwischen auch röntgenographisch zweifelsfrei nachgewiesen worden^[114-116].

Nach der Hochfeldbehandlung liegt eine fixierte, nahezu senkrechte Schichtorientierung vor ($\delta = \text{const.} \approx 0^\circ$), während sich der Inklinationswinkel des Direktors frei verändern kann. Damit ist das S_C -Koordinatensystem relativ zum Laborkoordinatensystem fixiert und man beobachtet die Kegelmantelbewegung, die der Direktor während des Schaltvorgangs im S_C -Koordinatensystem ausführt, in Form einer halbkreisförmigen Trajektorie unverändert auch im Laborkoordinatensystem (Abbn. 5.20b und 5.21).

5.4.2 Beschreibung und Simulation gekoppelter Direktor- und Schichtumorientierungen

Im vorangehenden Abschnitt wurden die experimentellen Befunde zunächst qualitativ mit einer reversiblen Schichtumorientierung (Schichtbewegung) erklärt. Diese Interpretation läßt sich durch geeignete Simulationsrechnungen untermauern. Hierzu muß die feste Verankerung des Direktors an den Substratgrenzflächen, die vor der Hochfeldbehandlung vorliegt, entsprechend modelliert und in die Simulationsrechnungen eingeführt werden.

Die Wechselwirkungen zwischen den Substratgrenzflächen und den FLC-Molekülen führen zur Stabilisierung eines bestimmten Inklinationswinkels $\vartheta_s = \vartheta_0$ des Direktors relativ zur Substratebene. Weicht der Inklinationswinkel des Direktors ϑ_s z. B. während des Schaltvorgangs von diesem bevorzugten Inklinationswinkel ϑ_0 ab, so erfordert diese Abweichung einen gewissen Energieaufwand. Dieses Verhalten läßt sich heuristisch und in erster Näherung mit einem harmonischen Potentialansatz beschreiben und man erhält für die zusätzliche Potentialdichte g_ϑ aus der Grenzflächenwechselwirkung:

$$g_\vartheta = \frac{1}{2} K_\vartheta (\vartheta_0 - \vartheta_s)^2 \quad (5.7)$$

Die Konstante K_ϑ ist ein Maß für die Stärke der Grenzflächenwechselwirkungen, die zum bevorzugten Inklinationswinkel ϑ_0 führen. Im Unterschied zur elastischen Querbiegekonstante (Dimension: Kraft) hat K_ϑ die Dimension einer Kraft pro Fläche und tritt somit als *effektive elastische Konstante* der Grenzflächenwechselwirkung auf.

Die Bewegungsgleichungen des Systems werden im S_C -Koordinatensystem aufgestellt und gelöst (s. Kap. 4). Eine Berücksichtigung von Gl. 5.7 erfordert daher, daß der Inklinationswinkel ϑ_s des Direktors durch die S_C -Koordinaten Θ und Φ beschrieben wird. Mit Gl. 4.7b erhält man näherungsweise:

$$g_\vartheta = \frac{1}{2} K_\vartheta (\vartheta_0 - \Theta \cos \Phi + \delta)^2 \quad (5.8)$$

Um diese Grenzflächenwechselwirkungen bei der Beschreibung und Simulation des Schaltvorgangs zu berücksichtigen, muß der bisher angewendete Ansatz für die Potentialdichte der Zelle mit Gl. 5.8 ergänzt werden, und man erhält den modifizierten Ansatz:

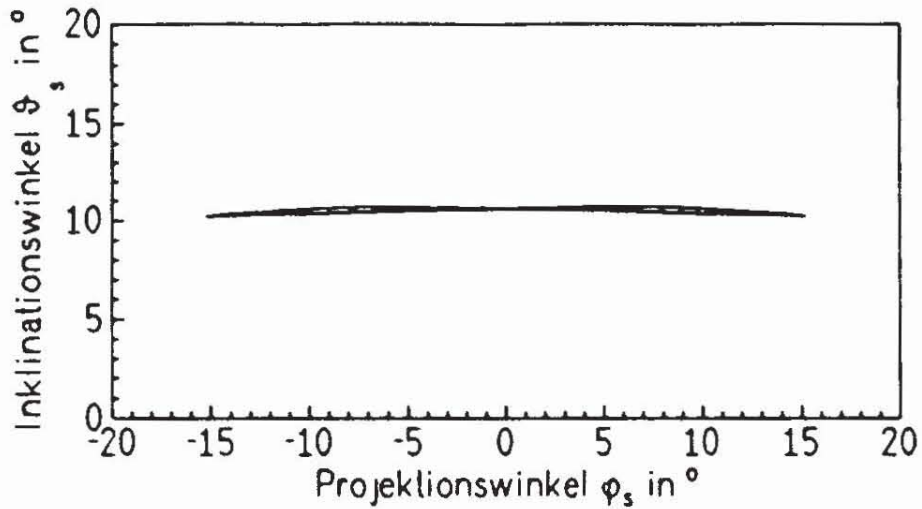
$$\begin{aligned}
 g = & g_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_C) \Theta^2 + \frac{1}{4} b \Theta^4 + \frac{1}{6} c \Theta^6 \\
 & + k_s \frac{\sin^2 \Theta \cos^2 \delta}{2d} \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r} + \frac{(\pi - 2|\Phi|)^2}{\xi_c} + \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b} \right] \\
 & - \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \left[P_0 E \sin \Theta \cos \delta \sin \Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2 \delta (\Delta \epsilon_G \cos^2 \Phi + \Delta \epsilon_S \sin^2 \Phi) \right] \\
 & + \frac{1}{2} K_\vartheta (\vartheta_0 - \Theta \cos \Phi + \delta)^2
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Durch Differentiation von Gl. 5.9 nach den inneren Koordinaten Θ , Φ , δ , ξ_r , ξ_c und ξ_b gemäß Gl. 4.46 a-f erhält man die Bewegungsgleichungen des Systems unter Berücksichtigung der Grenzflächenwechselwirkung. Die Bewegungsgleichungen werden wie in Kap. 4.4 beschrieben gelöst.

Mit den Konstanten K_ϑ und ϑ_0 werden zwei weitere Parameter zur Beschreibung der Schaltdynamik des Systems eingeführt. Als *effektive* elastische Konstante bezieht sich K_ϑ nicht auf einen einzigen, wohldefinierten elastischen Prozeß, sondern beschreibt summarisch eine komplexe physikalische Wechselwirkung zwischen den FLC-Molekülen und dem Substrat, deren Größe durch die Vorgeschichte des Systems (Oberflächenbehandlung, Hochfeldbehandlung) beeinflusst wird. Eine detaillierte Modellierung dieses Verhaltens, wie sie z. B. im Falle der elastischen Querbiegsdeformation vorgenommen wurde, ist erst bei genauer Kenntnis der einzelnen physikalischen Prozesse, die zur Grenzflächenwechselwirkung beitragen, möglich. Es ist aber zu erwarten, daß K_ϑ vor der Hochfeldbehandlung sehr große Werte annimmt, da hier eine starre Fixierung des Inklinationswinkels während des Schaltvorgangs beobachtet wird (Fig. 5.20a). Nach der Hochfeldbehandlung wird diese Fixierung nicht mehr beobachtet, so daß für diesen Fall $K_\vartheta \approx 0$ zu erwarten ist. Gleichzeitig sollte der Dissipationskoeffizient γ_δ der Schichtbewegung mit der Hochfeldbehandlung drastisch ansteigen, was zu der beobachteten Fixierung der senkrechten Schichtorientierung mit $\delta = \text{const.} \approx 0$ führt.

Einige Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in den Abbildungen 5.23 - 5.25 wiedergegeben. Zur Berechnung wurde der in Tab. 5.2 für 40 °C ermittelte Konstantensatz verwendet. Die Werte der zusätzlich eingeführten Konstanten K_ϑ , ϑ_0 und γ_δ sind in Tab. 5.7 aufgeführt und werden später diskutiert.

a:



b:

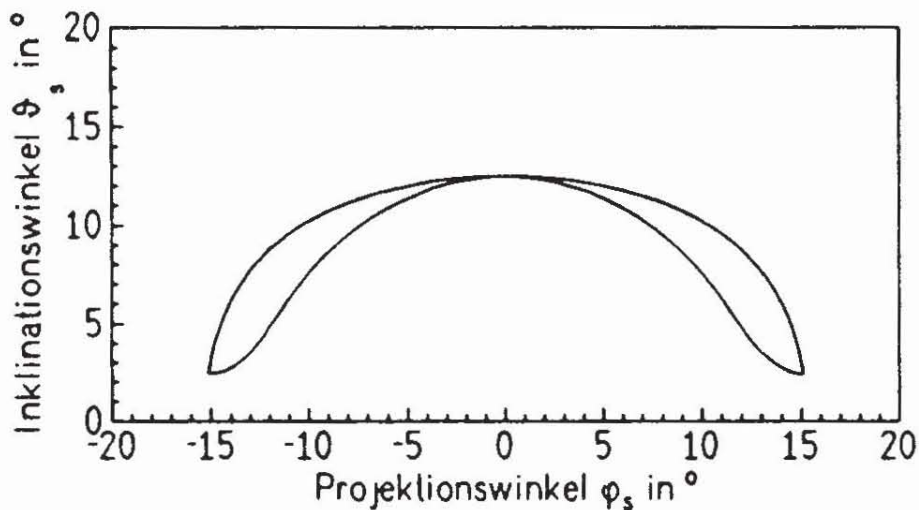
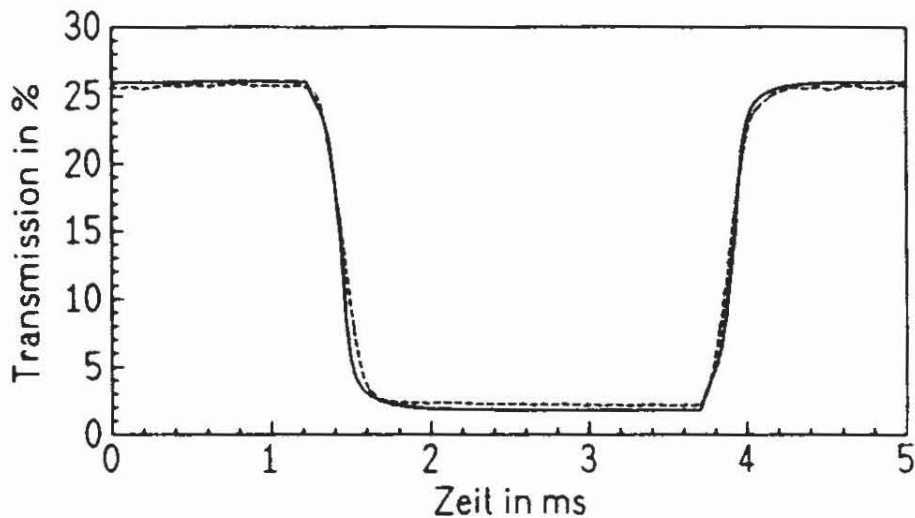


Abb. 5.23: Berechnete Direktortrajektorien vor (a) und nach (b) der elektrischen Hochfeldbehandlung der $3.9 \mu\text{m}$ Zelle bei 40°C . Die Simulationsrechnungen liefern eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Trajektorien in Abb. 5.20.

Abbildung 5.23 zeigt die aus den entsprechenden Simulationsrechnungen resultierenden Direktortrajektorien. Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Trajektorien (Abb. 5.20) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung: Vor der Hochfeldbehandlung findet eine planare Bewegung des Direktors bei konstantem Inklinationswinkel statt, die eine nahezu lineare Trajektorie in der φ_s, ϑ_s -Darstellung liefert. Nach der Hochfeldbehandlung erfolgt eine Kegelmantelbewegung des Direktors, die durch Überlagerung mit dem elektroklinen Effekt schlaufenförmig verzerrt wird. Eine ähnlich gute Übereinstimmung liefert der direkte Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Transmissionsantworten der Zelle, die in Abb. 5.24 dargestellt sind. Vor der Hochfeldbehandlung zeigt die Zelle einen

a:



b:

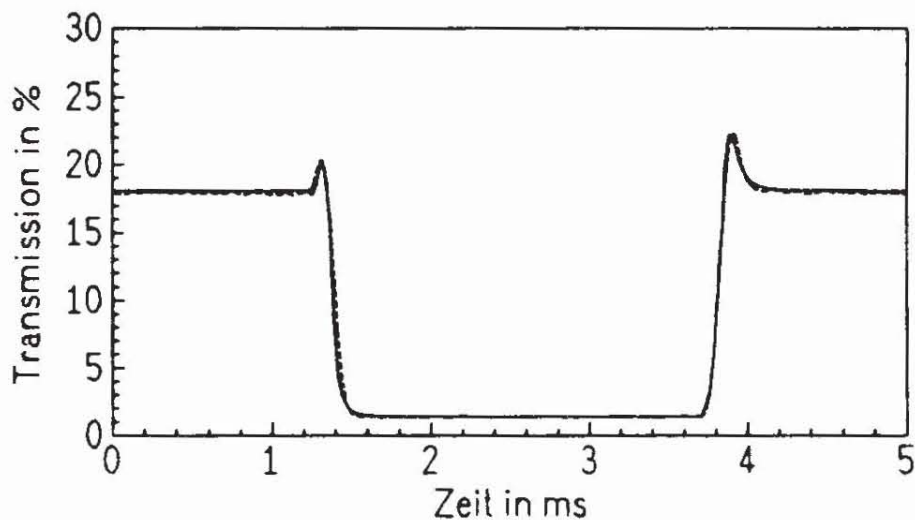


Abb. 5.24: Gemessene (unterbrochene Linien) und berechnete (durchgezogene Linien) Transmissionsantworten einer $3.9 \mu\text{m}$ Zelle auf ein $200 \text{ Hz} / 1 \text{ MV m}^{-1}$ Rechteckfeld vor (a) und nach (b) einer elektrischen Hochfeldbehandlung ($\lambda_0 = 546 \text{ nm}$, $\varphi_0 = 22.5^\circ$).

Kontrast von ca. 23 %, der nach der Hochfeldbehandlung auf ca. 16 % abfällt. Ferner fällt die Transmission des Dunkelzustands nach der Hochfeldbehandlung von ca. 3% auf 2 % ab, und es taucht ein signifikantes Überschwingen ("optical overshoot") der Transmissionskurve auf. Die Schaltzeit wird durch die Hochfeldbehandlung nur unwesentlich beeinflusst. Diese charakteristischen Veränderungen der Transmissionsantwort werden durch die Simulationsrechnungen korrekt reproduziert. Allerdings gibt es zwischen den jeweiligen Transmissionskurven vor der Hochfeldbehandlung (Abb. 5.24 a) deutlich größere Abweichungen als nach der Hochfeldbehandlung. Dies läßt auf gewisse Unzulänglichkeiten des einfachen, harmonischen Ansatzes in Gl. 5.7 bzw. 5.8 schließen.

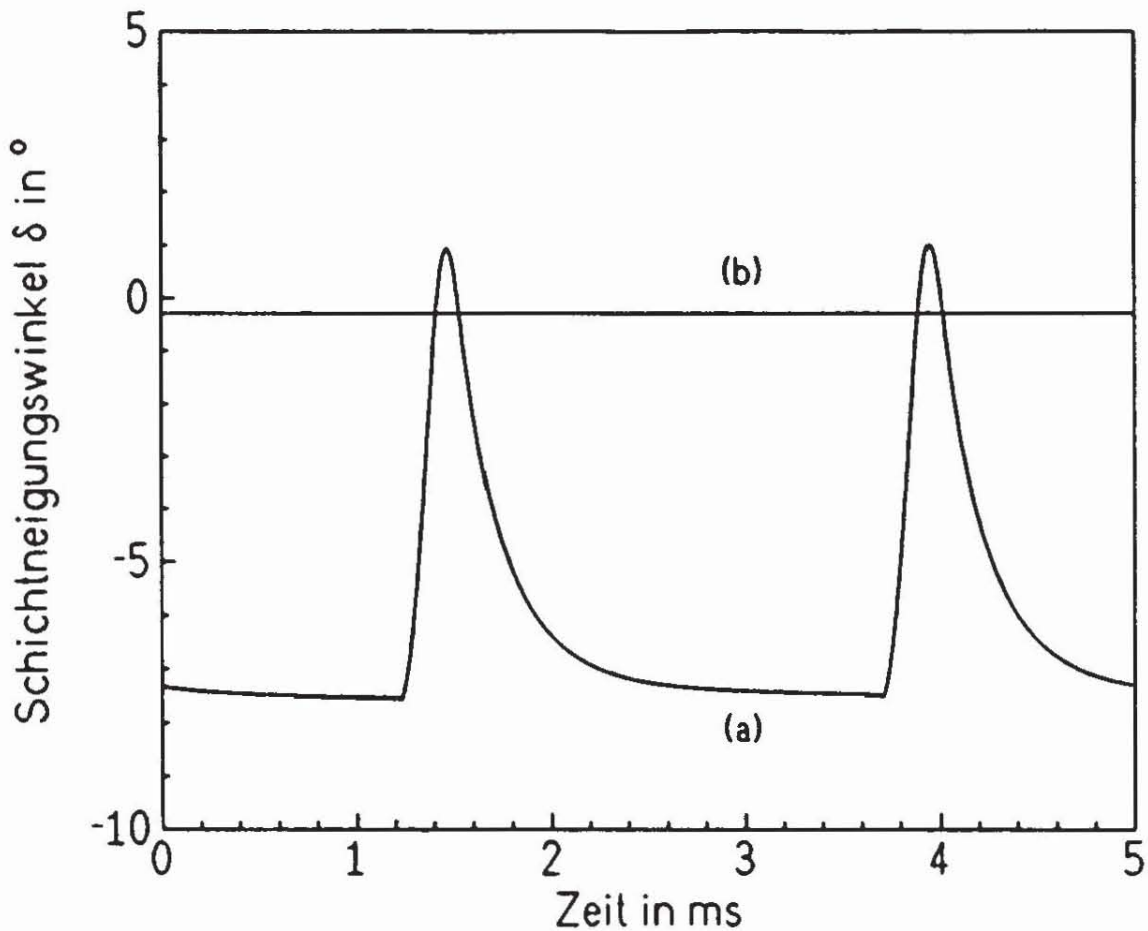


Abb. 5.25: Zeitlicher Verlauf des aus den Simulationsrechnungen (Abbn. 5.23, 5.24) resultierenden Schichtneigungswinkels δ während des untersuchten Schaltvorgangs vor (a) und nach (b) einer Hochfeldbehandlung.

Die in Kap. 5.4.1 zunächst aus qualitativen Überlegungen gefolgerte Schichtbewegung vor der Hochfeldbehandlung wird durch die Simulationsrechnungen bestätigt. Abbildung 5.25 zeigt den zeitlichen Verlauf des Schichtneigungswinkels δ , wie er als Lösung der Bewegungsgleichungen bei der Simulation der hier betrachteten Messungen resultiert. Vor der Hochfeldbehandlung (Abb. 5.25a) findet während des Schaltvorgangs eine reversible, dynamische Veränderung des Schichtneigungswinkels δ und damit eine Schichtbewegung bzw. -umorientierung statt. Der Direktorneigungswinkel überstreicht während des Schaltvorgangs einen Winkelbereich von ca. 8° . Nach der Hochfeldbehandlung (Abb. 5.25b) ist der Schichtneigungswinkel bei ca. -0.2° konstant. Es liegt somit eine fixierte, nahezu senkrechte Schichtkonfiguration vor. Die jeweiligen zeitlichen Verläufe des Azimutwinkels Φ und des Direktorneigungswinkels Θ zeigen keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu der in Kap. 5.3 diskutierten Dynamik.

Die mit der Hochfeldbehandlung verbundenen Veränderungen im Schaltverhalten der Zelle konnten mit folgenden Konstanten simuliert werden:

Tab. 5.7: Werte des stabilisierten Inklinationwinkels ϑ_0 und der effektiven elastischen Konstante K_ϑ der Grenzflächenwechselwirkung sowie des Dissipationskoeffizienten γ_δ der Schichtbewegung vor und nach der elektrischen Hochfeldbehandlung der Zelle bei 40 °C.

Vorgeschichte:	<u>vor</u> Hochfeldbehandlung	<u>nach</u> Hochfeldbehandlung
$\vartheta_0 / ^\circ$	± 10.5	-
$K_\vartheta / \text{kN m}^{-2}$	200	0
$\gamma_\delta / \text{Pa s}$	0.8	∞

Die Werte der in Tab. 5.7 aufgeführten Konstanten zeigen den erwarteten Verlauf: Die Bewegung des Direktors erfolgt vor der Hochfeldbehandlung bei einem konstanten Inklinationswinkel von ca. 10 - 11°. Dementsprechend liefert die Simulationsrechnung einen bevorzugten Inklinationswinkel ϑ_0 von $\pm 10.5^\circ$. (Die Trajektorienbestimmung liefert nur den Betrag des Inklinationswinkels, weshalb das Vorzeichen von ϑ_0 ebenfalls unbestimmt bleibt, bzw. von der jeweils betrachteten Grenzfläche abhängt.) Die effektive elastische Konstante K_ϑ ist mit 200 kN m^{-2} vor der Hochfeldbehandlung sehr groß und führt zur Beibehaltung des Inklinationswinkels ϑ_0 während des Schaltvorgangs. Nach der Hochfeldbehandlung üben die Grenzflächenwechselwirkungen, die zur Fixierung des Inklinationswinkels führen, keinen Einfluß mehr auf den Schaltvorgang aus ($K_\vartheta \approx 0 \text{ N m}^{-2}$). Der Dissipationskoeffizient γ_δ der Schichtbewegung steigt durch die Hochfeldbehandlung drastisch an, so daß nach erfolgter Hochfeldbehandlung eine fixierte, nahezu senkrechte Schichtgeometrie vorliegt.

Die Simulationsrechnungen liefern insgesamt eine konsistente Beschreibung des Schaltvorgangs vor und nach einer Hochfeldbehandlung. Sie beschreiben sowohl die entsprechenden Direktortrajektorien als auch die jeweiligen Transmissionsantworten der Zelle und bestätigen die am Ende von Kap. 5.4.1 dargelegte Interpretation der Direktortrajektorien mit der Annahme einer reversiblen Schichtbewegung in der Chevron-Geometrie der Zelle, welche vor der Hochfeldbehandlung vorliegt.

5.5 Diskussion

Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen und Simulationsrechnungen, die Konsistenz sowie das Temperatur-, Frequenz- und Amplitudenverhalten der ermittelten Materialkonstanten und die jeweiligen Schaltmechanismen wurden bereits in den einzelnen Abschnitten diskutiert. Aus der Gesamtheit der erhaltenen Resultate ergeben sich jedoch einige übergeordnete Aspekte und Schlußfolgerungen, die abschließend erörtert werden sollen.

a) Zur optischen Uniformität des Schaltvorgangs:

Zahlreiche Untersuchungen zum elektrooptischen Schaltvorgang in ferroelektrischen Flüssigkristallzellen wurden im Arbeitskreis von PROF. NOEL A. CLARK in Boulder/Colorado durchgeführt. Die Modelle und Simulationsrechnungen der Boulder-Gruppe legen ein optisch nichtuniformes Verhalten während des Schaltvorgangs zugrunde und beziehen sich auf Messungen an Systemen mit relativ kleiner spontaner Polarisation^[85-89,99,117,118].

In der vorliegenden Arbeit wird sowohl bei der Bestimmung von Direktortrajektorien, als auch bei der Berechnung von Transmissionsantworten ein optisch uniformes Verhalten vorausgesetzt. Diese Vorgehensweise ist durch die in Kap. 5.2 geschilderten Experimente experimentell abgesichert und steht auch nicht im Widerspruch zu den Arbeiten der Boulder-Gruppe, da mit MCBDBPE ein System mit vergleichsweise hoher spontaner Polarisation untersucht wurde.

Der eminente Einfluß der spontanen Polarisation auf die Optik des Schaltvorgangs wird durch folgende Betrachtung deutlich: N. A. CLARK und S. T. LAGERWALL diskutieren in Lit. 119 die optischen Uniformität des Schaltvorgangs anhand der *Kohärenzlänge der spontanen Polarisation* ξ_p^* :

$$\xi_p = \sqrt{4\pi\epsilon_0 k_s / P_0^2} \quad (5.10)$$

*Anschaulich betrachtet ist die Kohärenzlänge ξ_p umgekehrt proportional zu der Länge, über die sich die lokalen Vektoren der spontanen Polarisation, ohne äußeres Feld, in ihrem eigenen elektrischen Verschlebungsfeld selbst ausrichten.

CLARK und LAGERWALL erwarten, daß das Direktorfeld während des Schaltvorgangs optisch uniform bleibt, wenn ξ_p sowohl im Vergleich zur jeweils gewählten Lichtwellenlänge λ_0 als auch zur Zelldicke d klein ist. Andernfalls muß ein optisch nichtuniformes Schaltverhalten angenommen werden. Berechnet man die Kohärenzlänge ξ_p für das hier betrachtete System MCBDBPE, so erhält man mit den Werten aus Tab. 5.2 für 40 °C $\xi_p = 70$ nm. Dieser Wert ist in der Tat sehr viel kleiner, als optische Lichtwellenlängen und die Zelldicke ($\approx 4 \mu\text{m}$). Diese Abschätzung läßt daher, in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, optische Uniformität während des Schaltvorgangs erwarten.

Ein gänzlich anderes Bild erhält man bei Systemen mit kleiner Spontanpolarisation. In einer jüngst publizierten Arbeit der Boulder-Gruppe^[118] wurde das in Abb. 5.1c gezeigte Experiment an einer kommerziellen FLC-Mischung (Chisso 1014) durchgeführt. Die Autoren finden bei $\lambda_0 = 637$ nm ebenfalls, wie in Abb. 5.1c, eine Auslöschung während des Schaltvorgangs. Bei $\lambda_0 = 524$ nm stellt sich jedoch anstatt einer Auslöschung ein Transmissionsmaximum ein. Diese Beobachtung ist mit einem optisch uniformen Verhalten unvereinbar. Berechnet man die entsprechende Kohärenzlänge, so erhält man in diesem Fall $\xi_p = 530$ nm, was praktisch genau der Wellenlänge entspricht, bei der die Autoren optisch nichtuniformes Schaltverhalten finden.

Der oben diskutierte Vergleich zeigt deutlich, daß die Analyse und die Beschreibung des optischen Schaltverhaltens in FLC-Zellen eine äußerst differenzierte Vorgehensweise erfordert, da sowohl optisch uniformes wie nichtuniformes Verhalten auftreten können. Eine Entscheidung, welche Vorgehensweise für das jeweilige System angebracht ist, kann durch die in Kap. 5.2 geschilderten Experimente getroffen werden.

b) Zum Schaltvorgang:

Die Messungen und Simulationsrechnungen, die in dieser Arbeit diskutiert wurden, liefern insgesamt ein sehr komplexes Bild des elektrooptischen Schaltvorgangs. Zwar wird der Schaltvorgang an sich erst durch das Auftreten der spontanen Polarisation ermöglicht, sein Verlauf bzw. seine Dynamik wird aber in entscheidender Weise durch elastische und dissipative Kräfte sowie durch Grenzflächenwechselwirkungen beeinflusst. Der Schaltvorgang ist also nicht nur ein elektrostatisches, sondern vor allem auch ein kontinuumsmechanisches bzw. hydrodynamisches Problem, das zudem durch Grenzflächenbedingungen beeinflusst wird. Die Simulationsrechnungen zeigen, daß für eine realistische Beschreibung des

elektrooptischen Verhaltens alle Wechselwirkungsterme, die in Kap. 4 eingeführt wurden, berücksichtigt werden müssen, da die aus den verschiedenen Wechselwirkungen resultierenden Potentialdichten von vergleichbarer Größenordnung sind. Vernachlässigt man einzelne Wechselwirkungen (z. B. die Querbiegungsdeformation), so können zwar noch einige Aspekte des Schaltvorgangs erklärt werden, man erhält aber keine quantitative Beschreibung der vollständigen Transmissionsantwort für verschiedene Temperaturen, elektrische Felder etc. mehr.

c) Zum Meß- und Simulationsverfahren:

Die diskutierte Komplexität des Schaltvorgangs bedingt, daß zu seiner Beschreibung eine relativ große Anzahl von Materialkonstanten und Zellparametern erforderlich ist. Eine aussagekräftige Analyse des Schaltvorgangs, seines Mechanismus und der zugrunde liegenden Substanzparameter anhand von Simulationsrechnungen ist daher nur dann sinnvoll möglich, wenn die Simulationsergebnisse mit entsprechenden experimentellen Daten verglichen werden können. Diese experimentellen Daten können im Fall eines optisch uniformen Schaltverhaltens durch das in dieser Arbeit eingeführte Verfahren zur Bestimmung von Direktortrajektorien gewonnen werden, da der zeitliche und räumliche Verlauf der Direktorbewegung die wesentlichen Informationen zur Dynamik des Schaltvorgangs beinhaltet.

Abweichungen zwischen Experiment und Simulation treten für das hier untersuchte System insbesondere in der Größe und der Form der schlaufenförmigen Verzerrung der halb-kreisförmigen Trajektorien auf (vgl. Abb. 5.4 in Kap. 5.3.1). Diese Abweichungen betreffen die Dynamik des Direktormeigungswinkels und werden durch die Form des LANDAU-Potentials beeinflusst. Die einfache LANDAU-Entwicklung in Gl. 4.12 sollte daher durch einen verbesserten Ansatz ersetzt werden. Insgesamt liefert aber das in Kap. 4 dargelegte Modell und das resultierende Simulationsverfahren eine sehr gute Beschreibung der betrachteten Experimente. Die resultierenden Material- und Zellkonstanten sind konsistent und stimmen mit den Ergebnissen unabhängiger Meßverfahren sowie mit Literaturwerten überein.

d) Zur Schichtbewegung:

Die Idee einer reversiblen, dynamischen Schichtbewegung während des elektrooptischen Schaltvorgangs in ferroelektrischen Flüssigkristallzellen wurde erstmals 1988 in Arbeiten der

Phillips Research Laboratories [25,120-122] zur Erklärung diverser Schaltphänomene herangezogen. Seitdem wird die Frage nach der Existenz solcher Schichtbewegungen kontrovers diskutiert. Die Haupteinwände gegen eine reversible Schichtbewegung wurden 1992 von P. C. WILLIS, N. A. CLARK und C. R. SAFINYA zusammengefaßt^[119], indem sie zeigten, daß eine elastische Deformation der Schichten weitaus mehr Energie erfordert, als aus der Wechselwirkung von spontaner Polarisation und elektrischem Feld resultiert. Ferner diskutierten sie röntgenographische Befunde, die zeigten, daß die Schichtorientierung im Falle des von ihnen untersuchten Systems (Chisso 1014) durch elektrische Felder, wie sie für Schaltvorgänge erforderlich sind, nicht verändert wird.

Im Gegensatz hierzu stehen eine ganze Reihe weiterer Röntgenuntersuchungen japanischer Arbeitskreise, die eindeutig neben einer irreversiblen Schichtaufrichtung bei hohen Feldstärken (s. Hochfeldbehandlung) auch eine reversible Schichtbewegung bei moderaten Feldern nachweisen. Entsprechende Ergebnisse wurden 1989 von JOHNO et al.^[114], 1991 von ITOH et al.^[115] sowie 1992 von OH-E et al.^[116] publiziert. Inzwischen fanden auch WILLIS und CLARK an einem anderen System (ZLI 3654, E. Merck, Darmstadt) Hinweise auf reversible Änderungen der Schichtstruktur^[123,124].

Bei der Bewertung dieser röntgenographischen Experimente muß aber beachtet werden, daß bei der Durchführung der Röntgenmessungen an den extrem dünnen Zellen nur sehr geringe Streuintensitäten erzielt werden. Daher muß selbst bei Verwendung von Synchrotronstrahlung mit elektrischen Gleichfeldern gearbeitet werden und über sehr lange Zeiten gemessen werden. Die Situation in der Zelle ist aber bei anliegenden Gleichfeldern nur bedingt mit der Situation in Wechselfeldern vergleichbar, da ionogene Verunreinigungen des FLC-Materials in Gleichfeldern an den isolierten Substratgrenzflächen angesammelt werden und zu einer weitestgehenden elektrischen Abschirmung der Zelle führen^[125]. Nach Untersuchungen von YANG^[125] reichen hierzu kleinste Verunreinigungen des FLC-Materials aus. Der abschirmende Einfluß ionogener Raumladungsfelder kann bei Feldfrequenzen oberhalb ca. 20 Hz aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit vernachlässigt werden^[125]. Somit beeinflussen Art und Umfang ionogener Verunreinigungen bei angelegten Gleichfeldern das im Inneren der Zelle wirksame Feld und damit auch das mögliche Auftreten einer Schichtbewegung.

Aufgrund dieser Problematik kommt den Ergebnissen, die in Kap. 5.4 dieser Arbeit diskutiert wurden, eine besondere Bedeutung zu, da sie unter Wechselfeldbedingungen

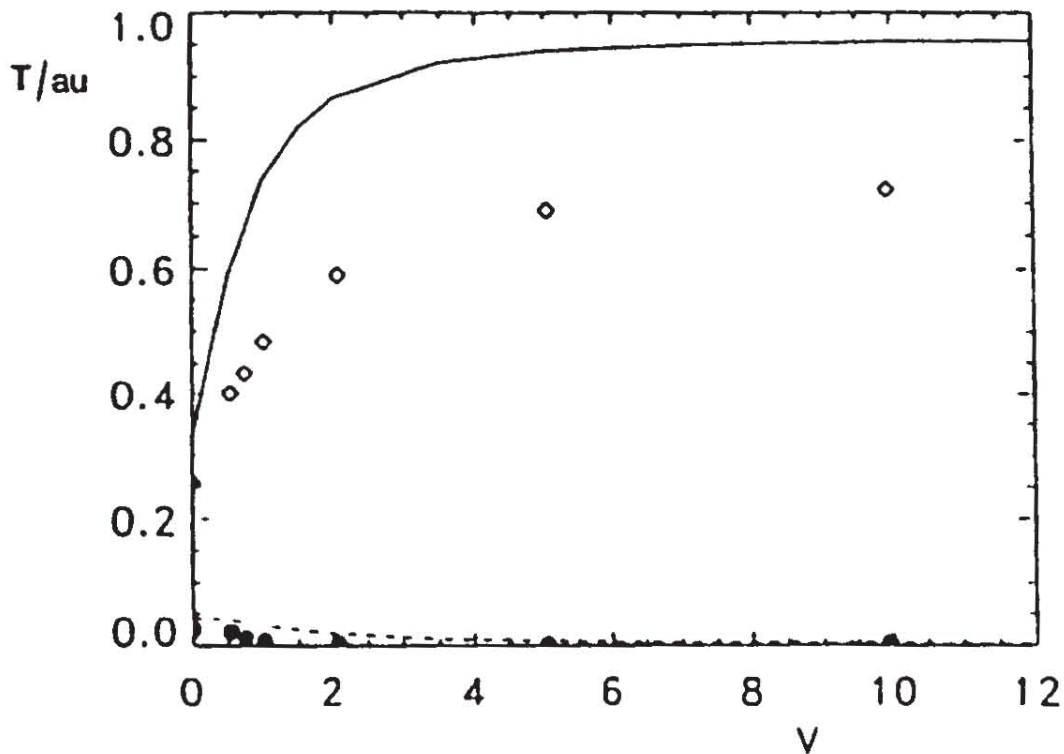


Abb. 5.26: Erklärung der Transmissionswerte stationärer Schaltzustände einer $1.8 \mu\text{m}$ dicken Zelle, gefüllt mit der ferroelektrischen Flüssigkristallmischung Chisso 1014, durch ein nichtuniformes Schaltmodell von P. C. WILLIS, N. A. CLARK und C. R. SAFINYA^[117] als Funktion einer angelegten Gleichspannung. Experimentelle Werte: \diamond (Hellstellung), \bullet (Dunkelstellung); die durchgezogene und die unterbrochene Linie resultieren aus den entsprechenden Simulationsrechnungen. Die Abbildung wurde aus Lit. 117 entnommen.

erhalten wurden. Sie werden auch in der Arbeit von WILLIS, CLARK und SAFINYA als die stärksten Hinweise auf eine reversible Schichtbewegung gewertet^[117]. Dennoch stellen sie die Schlußfolgerung einer reversiblen Schichtbewegung in Frage, da sie im Hinblick auf ihre Erfahrungen mit dem System Chisso 1014 die Uniformität des Schaltvorgangs, die ja Voraussetzung für die Trajektorienbestimmung ist, bezweifeln. Stattdessen schlagen sie vor, die optischen Eigenschaften der Chevron-Zelle durch ein nichtuniformes Schaltmodell zu erklären. Sie prüfen ihr Modell anhand der Transmissionswerte der stationären Schaltzustände, die in Gleichfeldern verschiedener Stärke bei einer $1.8 \mu\text{m}$ dicken Zelle, die mit Chisso 1014 gefüllt wurde, beobachtet wurde. Die Resultate dieses Vergleichs sind in Abb. 5.26 wiedergegeben. Zwar wird der generelle Trend richtig wiedergegeben, aber es treten erhebliche Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung auf, obwohl nur statische Experimente betrachtet wurden. Die aus dem hier diskutierten, optisch uniformen Modell resultierenden Simulationsrechnungen liefern eine weitaus bessere Beschreibung der

experimentellen Befunde und reproduzieren den gesamten Verlauf des dynamischen Schaltvorgangs vor und nach der Hochfeldbehandlung (vgl. Abb. 5.24). Offensichtlich ist eine nichtuniforme Behandlung des Problems für das hier untersuchte System nicht erforderlich. Darüberhinaus wurde die optische Uniformität des hier untersuchten Schaltvorgangs mit den gleichen Experimenten einwandfrei bestätigt, die für das Chisso 1014 optisch nichtuniformes Verhalten nachweisen (vgl. Kap. 5.2 und Lit. 115, sowie die in 5.5 a) geführte Diskussion). Die Einwände von P. C. WILLIS, N. A. CLARK und C. R. SAFINYA^[117] sind daher im Falle des hier betrachteten Systems unzutreffend und experimentell widerlegt. Der Schaltvorgang verläuft eindeutig optisch uniform und die Annahme einer reversiblen Schichtbewegung zur Erklärung der Direktortrajektorien, die vor der Hochfeldbehandlung in Chevron-Zellen beobachtet werden, ist gerechtfertigt.

Insgesamt weist die Mehrzahl der heute vorliegenden Experimente - auch der Röntgenexperimente - eine reversible Schichtbewegung nach. Das Ausbleiben der Schichtbewegung im Falle des in Lit. 117 beschriebenen Experiments ist aus den verschiedenen, oben genannten Gründen kein stichhaltiges Indiz gegen die generelle Möglichkeit einer reversiblen Schichtbewegung.

Gänzlich ungeklärt hingegen ist bis heute die Frage, wie eine reversible Schichtbewegung erfolgen kann. In den ersten Arbeiten der Phillips-Gruppe^[120-122] wurde die Schichtbewegung als rein elastischer Prozeß betrachtet. Gegen diese Annahme spricht die Tatsache, daß bei einer elastischen Schichtbewegung eine Kompression der smektischen Schichten stattfindet*, die entsprechend der Abschätzung in ^[117] einen viel zu hohen Energieaufwand benötigt. Diese Berechnungen setzen aber voraus, daß die elastische Deformation der Schichten bei konstanter Anzahl der smektischen Schichten erfolgt. Üblicherweise reagiert aber eine smektische Phase auf eine Biegungsdeformation ihrer Schichten durch geeignete Veränderung der Schichtanzahl und Einführung von Dislokationsdefekten (vgl. DE GENNES^[1], S. 305).

Auf der Grundlage dieser Überlegungen erscheint der folgende Mechanismus einer Schichtbewegung denkbar: In SSFLC-Zellen mit einer Chevron-Geometrie der smektischen Schichtanordnung liegen üblicherweise Defekte vor, bei denen sich die Chevronrichtung umkehrt und die als "Zick-Zack"-Linien (*engl.: zig-zag lines*) bezeichnet werden^[74]. Diese

*Ordnet man eine smektische Schicht zwischen zwei Substraten mit festem Abstand an, so ist die Schicht bei geneigter Anordnung länger, als bei senkrechter Anordnung. Veränderungen des Schichtneigungswinkel führen daher zu einer Stauchung oder Streckung der smektischen Schicht.

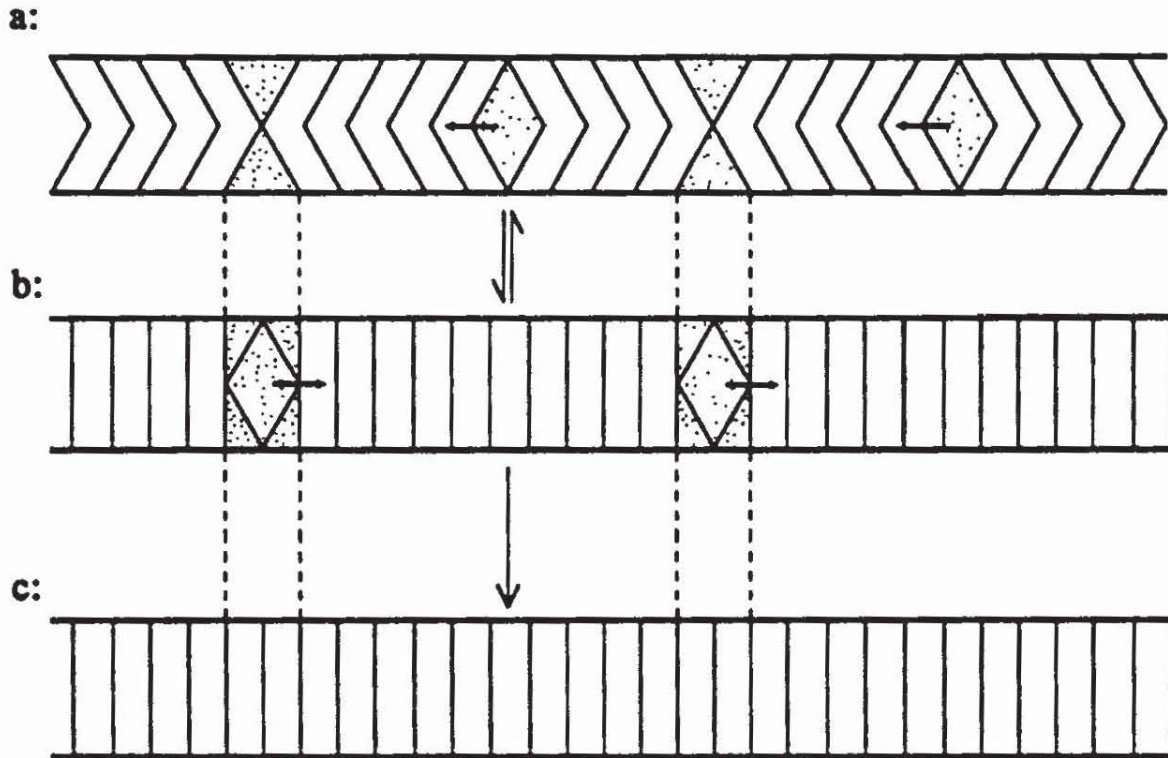


Abb. 5.27: Vorschlag für einen Defektmechanismus zur Erklärung reversibler und irreversibler Schichtbewegungen in SSFLC-Zellen. Erläuterungen s. Text.

Defekte sind in Abb. 5.27a als punktierte Bereiche gekennzeichnet. Abbildung 5.27a läßt auch erkennen, daß aus geometrischen Gründen je zwei Typen dieser Defekte streng alternierend und paarweise auftreten. Im einen Fall ($<<>>$) liegt die Störung in der Mitte der Zelle, während im anderen Fall ($>><<$) eine Störung im Bereich der Substrate auftritt. Diese Defektpaare werden in der englischsprachigen Literatur als "kink" und "antikink" bezeichnet. Innerhalb der Defektstrukturen liegen hochdeformierte smektische Schichten vor, so daß die Zick-Zack Linien einen beträchtlichen Energieinhalt besitzen. MASAHIRO NAKAGAWA wies 1989 darauf hin, daß diese Defekte als Solitonen, also als lokalisierte elastische Wellen bzw. Störungen der Struktur, betrachtet werden können^[126].

Wenn man annimmt, daß diese Defekte bzw. Solitonen während des Schaltvorgangs vergleichbar einer solitären Welle bewegt werden, und daß es zu einer reversiblen, paarweisen Wechselwirkung von Kinke und Antikinke kommt, so kann die Chevron-Struktur (Abb. 5.27a) reversibel in eine "Bookshelf"-Struktur mit senkrechter Schichtanordnung (Abb. 5.27b) überführt werden. Man beachte, daß sich beim Übergang von 5.27a nach 5.27b die Anzahl der smektischen Schichten, nicht aber ihre Dicke ändert. Dieser Defektmechanismus ist einerseits mit den elastischen Eigenschaften smektischer Phasen vereinbar und ist

andererseits nicht mit der von WILLIS, CLARK und SAFINYA abgeschätzten, hohen Kompressionsenergie der smektischen Schichten verbunden. Feldinduzierte, reversible Bewegungen von Zick-Zack Defekten wurden 1990 von A. FUKUDA et al. beschrieben^[127].

Darüberhinaus liefert dieser Mechanismus auch eine mögliche Erklärung für die Irreversibilität der Hochfeldbehandlung, wenn man annimmt, daß die Wechselwirkung von Kinke und Antikinke bei hohen Feldenergien irreversibel verläuft. Die irreversible (plastische) Wechselwirkung kann als ein Ausheilen der Defektpaare im elektrischen Feld interpretiert werden (Abb. 5.27c). Nach dem Ausheilen der Defekte steht die Defektbewegung nicht mehr als Mechanismus für die Schichtbewegung zur Verfügung und es kommt zu einer *irreversiblen* Fixierung der Schichten in einer senkrechten Orientierung. Eine Schichtbewegung würde jetzt eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordern, was den drastischen Anstieg des Dissipationskoeffizienten γ_δ nach der Hochfeldbehandlung erklärt. Für diese Annahme spricht weiterhin die experimentelle Beobachtung, daß Zick-Zack Defekte, die vor der Hochfeldbehandlung beobachtet werden, nach der Hochfeldbehandlung verschwunden sind.

Ein direkter experimenteller Nachweis für diesen Defektmechanismus konnte bislang nicht erbracht werden. Die Überlegungen zeigen aber, daß durchaus Mechanismen einer reversiblen Schichtbewegung denkbar sind, die ohne die beträchtlichen elastischen Kompressionsenergien smektischer Schichten auskommen.

6 Untersuchungen zum Schaltvorgang in der S_C^* Phase eines polymeren Systems: PS 291

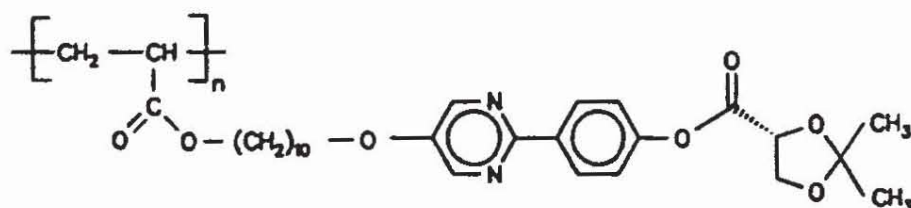
Die ersten chiralen flüssigkristallinen Seitengruppenpolymere mit einer S_C^* Phase und einer spontanen Polarisation wurden 1984 von V. P. SHIBAEV et al.^[128] beschrieben. Sie zeigten zwar eine spontane Polarisation, konnten aber nicht in elektrischen Feldern geschaltet werden. Die ersten schaltbaren S_C^* -Seitengruppenpolymere wurden 1988 von S. UCHIDA et al.^[129] sowie von G. SCHEROWSKY et al.^[130] auf der 12. Internationalen Flüssigkristalltagung in Freiburg vorgestellt. Das große Interesse an ferroelektrischen flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren (FLCP's) basiert auf der Kombination der ferroelektrischen und elektrooptischen Eigenschaften der S_C^* Phase mit den Werkstoffeigenschaften der Polymere. Die ferroelektrischen Schaltzustände der S_C^* Phase können im Glaszustand der Polymere eingefroren werden, und es resultieren Materialien, von denen ein großes Anwendungspotential als Funktionspolymere z.B. in der optischen Speichertechnik, der Holographie, der integrierten Optik oder der Sensortechnik erwartet werden.

Die Schaltzeiten der polymeren S_C^* Phasen sind bei vergleichbaren Feldstärken um einen Faktor 10^3 höher, als die der niedermolekularen S_C^* Phasen, was aufgrund der höheren inneren Viskosität der Polymere mit einem drastischen Anstieg des Dissipationskoeffizienten γ_ϕ für die azimutale Bewegung des Direktors erklärt wird^[131]. Auffallend ist jedoch, daß bei den meisten der heute untersuchten Seitengruppenpolymere ein dritter Schaltzustand beobachtet wird, der während des Schaltvorgangs bei Feldumkehr intermediär durchlaufen wird und den die Polymere bei Abschalten des äußeren elektrischen Feldes einnehmen^[132–134]. Ausgangspunkt für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die Frage nach einer Erklärung dieses ungewöhnlichen Schaltverhaltens auf der Grundlage einer Bestimmung und Analyse der entsprechenden Direktortrajektorien. Neben einem dritten Schaltzustand wurden bei FLCP's auch mehrere Modifikationen der S_C^* Phase mit unterschiedlichem Schaltverhalten gefunden (*" S_C^* subphases"*)^[135]. Die Natur dieser Polymerphasen ist bis heute weitgehend ungeklärt.

In Kap. 6.1 wird zunächst das untersuchte Polymersystem vorgestellt. Es folgt in Kap. 6.2 eine Darstellung repräsentativer Ergebnisse zum Schaltvorgang und eine Interpretation des ungewöhnlichen Schaltverhaltens als polymerspezifischer Effekt (Kap. 6.3). Abschließend wird diese Interpretation mit anderen Erklärungsansätzen verglichen (Kap. 6.4).

6.1 Untersuchttes System

Das untersuchte Polymer enthält eine chirale 1,3-Dioxolan-4-carbonsäure als asymmetrische Einheit, die als Flügelgruppe terminal über eine Esterfunktion mit dem als Mesogen fungierenden Phenylpyrimidin verbunden ist und über einen C₁₀-Spacer an eine Polyacrylatkette geknüpft ist. Die Verbindung wird in der Literatur als "PS 291" bezeichnet.



Poly-(R)-10-[4'-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonyloxy)-phenyl-1,3-pyrimidin-2-yl-5-oxy]-decylacrylat (PS 291)

Die Synthese dieses Polymeren erfolgte im Arbeitskreis von PROF. DR. G. SCHEROWSKY an der TU Berlin und wird in Lit. 131 beschrieben.

Eine weitgehende Charakterisierung dieser Verbindung im Hinblick auf seine polymer-spezifischen, dielektrischen, elektrooptischen und flüssigkristallinen Eigenschaften wurde von PFEIFFER, BERESNEV, HAASE, SCHEROWSKY, KÜHNAST und JUNGBAUER durchgeführt und ebenfalls in Lit. 131 beschrieben. Sie fanden einen Gewichtsmittelwert der Molmasse von $M_w = 7600 \text{ g mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität von $M_w/M_n = 1.38$ (Gelpermeationschromatographie mit Polystyrolstandard). Differenzkalorimetrische Messungen (DSC), Polarisationsmikroskopie, dielektrische Spektroskopie und Röntgenbeugung lieferten die Phasenabfolge^[131]:



Das Auftreten von drei Schaltzuständen des PS 291 wurde von KÜHNAST, SPRINGER und SCHEROWSKY beobachtet und in Lit. 132 charakterisiert. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden gut orientierte Proben des PS 291 in 4 μm dicken Zellen (E. H. C. Co. Ltd. siehe Kap. 3.1.3) zur Verfügung gestellt.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb des $S_C^* - S_A^*$ Phasenübergangs des PS 291, durchgeführt. Es konnte eindeutig bestätigt werden, daß das Polymer drei verschiedene Schaltzustände im elektrischen Feld aufweist. Das polarisationsoptische Erscheinungsbild der drei Schaltzustände unter statischen elektrischen Feldern ist in Abb. 6.1 wiedergegeben. Bei konstanter Polarisatorstellung und gekreuztem Analysator unterscheiden sie sich deutlich in Transmission und Farbe.

Jeder der drei Schaltzustände läßt sich durch Drehen der Probe unabhängig von der Lichtwellenlänge zwischen gekreuzten Polarisatoren in eine Dunkelstellung bringen. Dies bedeutet, daß in allen drei Schaltzuständen eine weitgehend optisch uniforme Direktorkonfiguration vorliegt (vgl. Kap. 5.2). Damit sind die Voraussetzungen für eine Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung von Direktortrajektorien (Kap. 3.1) gegeben. Aus den jeweiligen Dunkelstellungen bei verschiedenen statischen Spannungen erhält man die Projektionswinkel φ , des Direktors in den betreffenden Schaltzuständen. Der Projektionswinkel beträgt bei $+40\text{ V}$ $+15^{\circ}$, bei -40 V -15° und 0° im feldfreien Zustand.

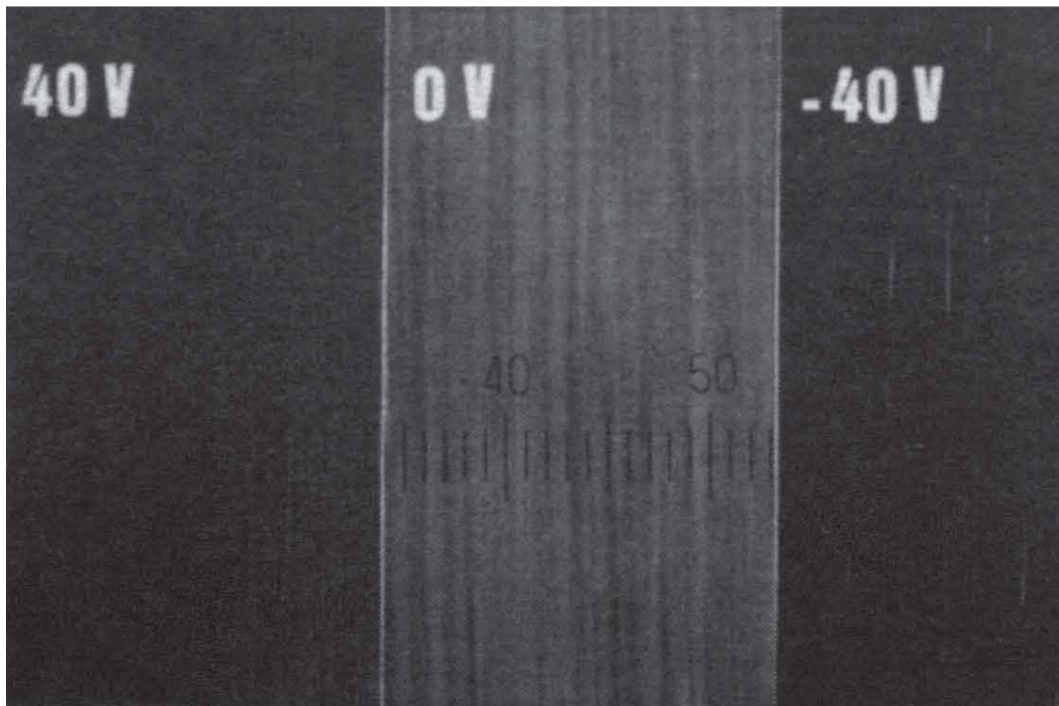


Abb. 6.1: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der drei Schaltzustände des PS 291 bei $+40\text{ V}$, 0 V und -40 V in einer $4\text{ }\mu\text{m}$ Zelle (10 Sk. entsprechen $70\text{ }\mu\text{m}$, gekreuzte Polarisatoren).

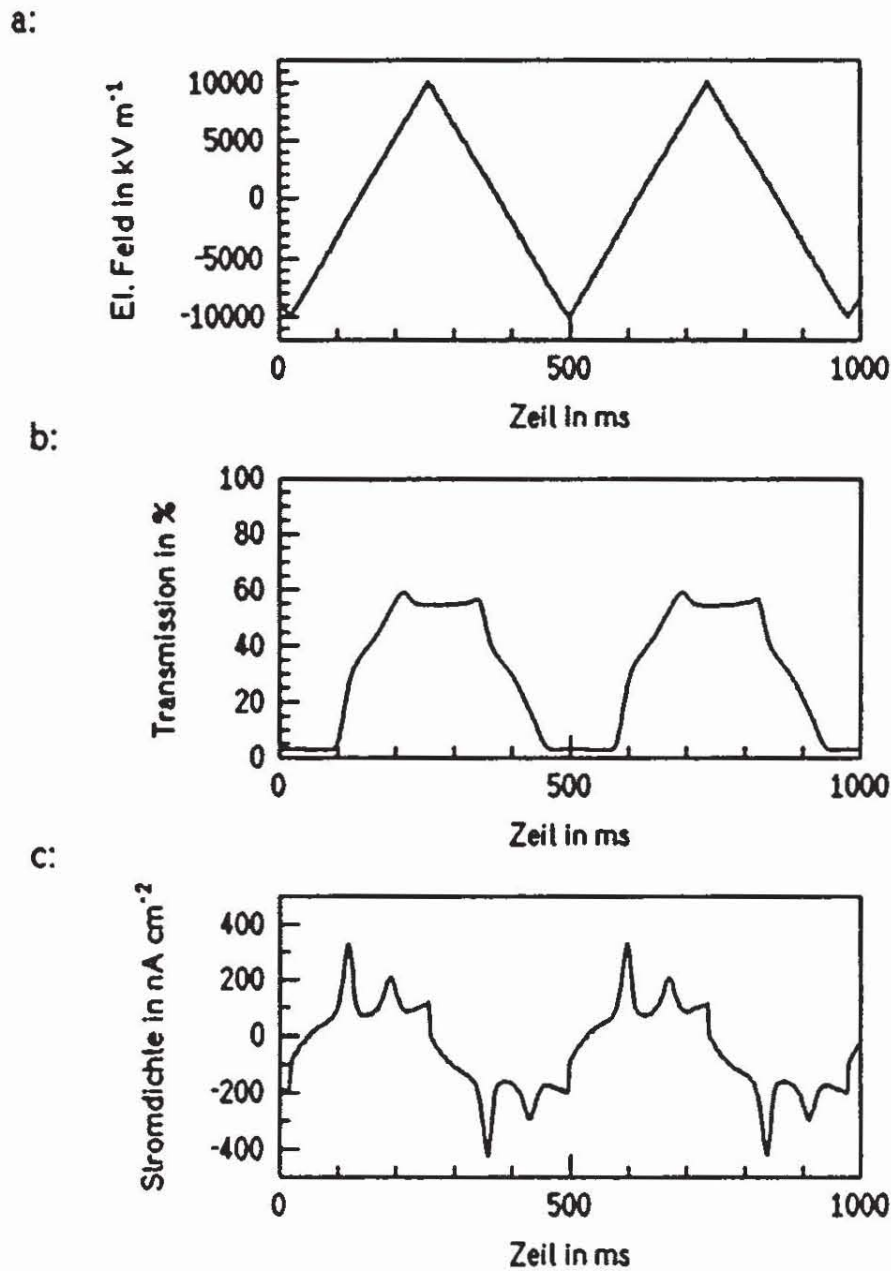


Abb. 6.2: Angelegtes elektrisches Feld (a), optische Transmissionsantwort bei $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ (b) und Polarisationsstromantwort (c) der S_C^* Phase des PS 291 in einer $4 \mu\text{m}$ dicken Zelle bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Existenz der drei Schaltzustände bestätigt sich auch im dynamischen Experiment bei Anlegen einer $2 \text{ Hz} / 40 \text{ V}$ Dreiecksspannung (Abb. 6.2a). Die Transmissionsantwort bei $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ (Abb. 6.2b) weist neben den beiden stationären Schaltzuständen im Bereich hoher positiver bzw. negativer Feldstärken einen deutlichen Knickpunkt im Bereich kleiner Feldstärken auf. Die Transmission wird aber in diesem Bereich aufgrund der hohen inneren Viskosität des Polymeren bei 2 Hz nicht mehr stationär.

Noch deutlicher wird dieses Schaltverhalten im zeitlichen Verlauf des Polarisationsumkehrstroms (Abb. 6.2c). Dieser weist pro Anstiegs- bzw. Abfallflanke des elektrischen Feldes zwei separate Strompeaks auf, was auf zwei zeitlich getrennte Schaltvorgänge zwischen folglich drei Schaltzuständen hinweist (vgl. den "normalen" Verlauf des Umkehrstroms in Abb. 3.13). Die ohmschen und kapazitiven Anteile der Stromkurve in Abb. 6.2c wurden nicht vollständig kompensiert.

Der optische Gangunterschied, der zwischen außerordentlichem und ordentlichem Strahl nach Durchlaufen der $4 \mu\text{m}$ Zelle in den verschiedenen Schaltzuständen auftritt, wurde statisch mit einem Kippkompensator bestimmt. Der Gangunterschied bei -40 V beträgt 469 nm und fällt bei 0 V auf 418 nm ab. Der Schaltzustand bei 0 V erzeugt den kleinsten Gangunterschied, der an der $4 \mu\text{m}$ Zelle bei senkrechter Inzidenz beobachtet wird und zeigt somit die kleinste effektive Doppelbrechung.

Hinweise auf den Mechanismus des Schaltvorgangs lassen sich aus der Trajektorie erhalten, die der Direktor während eines Schaltvorgangs bei einem $2 \text{ Hz} / 10 \text{ MV m}^{-1}$ Dreieckfeld (vgl. Abb. 6.2) beschreibt. Die gemessene Direktortrajektorie ist in Abb. 6.3 dargestellt. Der Direktor läuft während des Schaltvorgangs auf einer fast halbkreisförmigen Trajektorie. Nimmt man an, daß die Schichtnormale \hat{z} in Abb. 6.3 ungefähr bei $\varphi_s = 0^\circ$ und $\vartheta_s = 2^\circ$ liegt, was einem Schichtneigungswinkel von 2° entspricht, so ist der Winkelabstand zwischen den verschiedenen Direktorpositionen entlang der Trajektorie und der Schichtnormalen, der den Direktorneigungswinkel Θ repräsentiert, mit $\Theta \approx 15^\circ$ praktisch konstant. Dies belegt, daß die Umorientierung des Direktors während des Schaltvorgangs auch in der

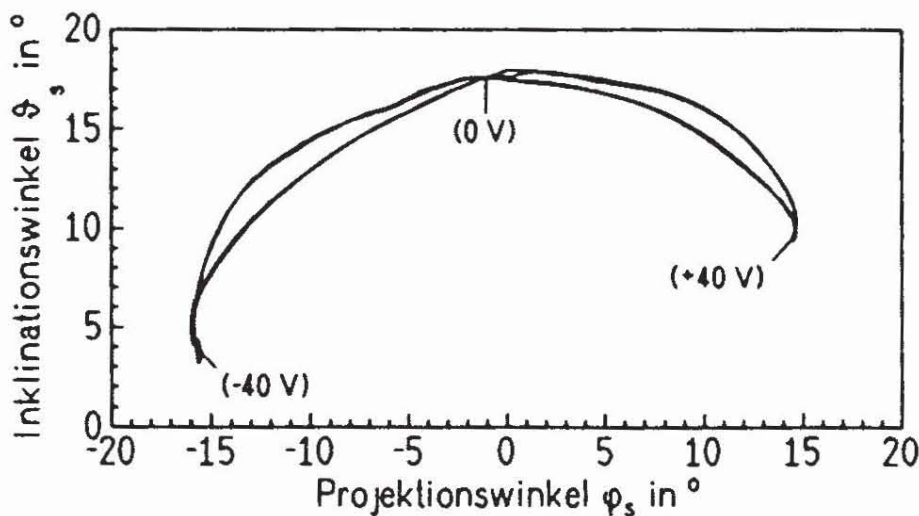


Abb. 6.3: Trajektorie des Direktors der S_C^* Phase von PS 291 während des Schaltvorgangs in einer $4 \mu\text{m}$ Zelle bei einem $2 \text{ Hz} / 10 \text{ MV m}^{-1}$ Dreieckfeld (75°C). Für einige Direktororientierungen ist die zeitlich korrespondierende Spannung angegeben.

S_C^* Phase des Polymeren entlang des S_C^* Kegelmantels erfolgt: Der Direktor dreht sich bei konstantem Tiltwinkel Θ azimuthal um die Schichtnormale (*Kegelmantelbewegung*). Die kleinen Änderungen in Θ während des Schaltvorgangs, die zu der schlaufenförmigen Gestalt der Trajektorie in Abb. 6.3 führen, können, wie beim niedermolekularen System (vgl. Kap. 5.3), durch den überlagerten elektroklinen Effekt erklärt werden. Die Asymmetrie der Trajektorie in Abb. 6.3 beruht vermutlich auf optischen Artefakten, da das Transmissions-signal der Zelle durch Defekte und Fehlorientierungen beeinflusst wird (vgl. Abb. 6.1).

In Übereinstimmung mit den polarisationsmikroskopischen Dunkelstellungen unter statischen Feldern weist der Direktor auch im dynamischen Experiment bei -40 V einen Projektionswinkel von -15° , bei 0 V einen Projektionswinkel von 0° und bei $+40$ V einen Projektionswinkel von $+15^\circ$ auf (vgl. Abb. 6.3). Bei hohen elektrischen Feldstärken bewegt sich der Direktor in die Substratebene hinein (" -40 V" und " $+40$ V" in Abb. 6.3), so daß die spontane Polarisation der S_C^* Phase jeweils weitgehend parallel zum angelegten Feld steht, wie dies auch bei niedermolekularen ferroelektrischen S_C^* Phasen üblich ist (vgl. Kap. 1.2, 1.3 und 5.3). Bei niedrigen Feldstärken hingegen (" 0 V" in Abb. 6.3) liegt der Direktor in seinem zusätzlichen Schaltzustand auf dem Scheitelpunkt des Kegelmantels bei einem Projektionswinkel $\varphi_s = 0^\circ$ und, mit $\vartheta_s \approx 17^\circ$, in maximaler Winkelentfernung von der Substratebene.

Dieses Ergebnis ist wiederum konsistent mit den statischen Gangunterschiedsmessungen: Die effektive Doppelbrechung und damit der Gangunterschied ist maximal, wenn der Direktor senkrecht zum Lichtweg liegt ($\vartheta_s = 0^\circ$). Er wird kleiner, wenn sich der Direktor aus der Substratebene heraus bewegt, bis er schließlich bei $|\vartheta_s| = 90^\circ$ (homöotrope Orientierung) verschwindet (vgl. Gl. 3.29, Kap. 3.1). Dementsprechend ist die optische Gangdifferenz, die bei -40 V ($\vartheta_s = 0$, vgl. Abb. 6.3) mit dem Kompensator zu 469 nm bestimmt wurde, deutlich größer, als die bei 0 V ($\vartheta_s = 17^\circ$, vgl. Abb. 6.3) gemessene Gangdifferenz von 418 nm.

Der zeitliche Verlauf des optischen Gangunterschieds während des Schaltvorgangs kann aus den Transmissionsmessungen, die zur Trajektorienbestimmung verwendet wurden, ermittelt werden (vgl. Kap. 3.1, Gl. 3.26 und Abb. 3.11). Für den in Abb. 6.2a dargestellten Feldverlauf erhält man den in Abb. 6.4 gezeigten zeitlichen Verlauf des optischen Gangunterschiedes. Der zusätzliche Schaltzustand bei kleinen Feldstärken zeigt die minimale Doppelbrechung, während die Doppelbrechung bei hohen Feldstärken jeweils maximal wird. Die Absolutwerte aus dem dynamischen Schaltexperiment stimmen sehr gut mit den statisch

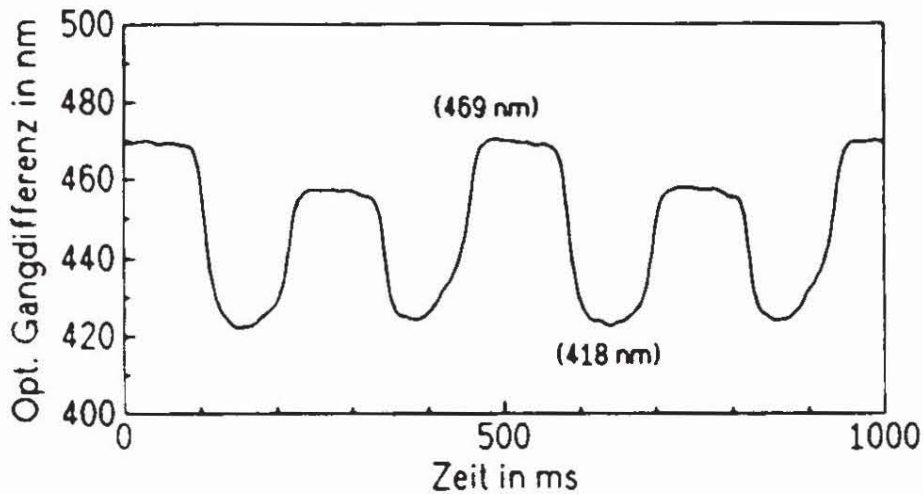


Abb. 6.4: Zeitlicher Verlauf des optischen Gangunterschiedes einer $4\mu\text{m}$ Zelle, gefüllt mit der S_C^* Phase des PS 291, während des Schaltvorgangs bei einem $2\text{ Hz} / 10\text{ MV m}^{-1}$ Dreieckfeld (Abb. 6.2a) bei 75°C . In Klammern wurden die korrespondierenden Werte aus statischen Messungen angegeben.

ermittelten Werten überein.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl die statischen wie auch die dynamischen Schaltexperimente übereinstimmend die folgenden Aussagen bezüglich der räumlichen Anordnung des Direktors in den drei Schaltzuständen liefern:

1. Alle drei Schaltzustände weisen einen Direktormeigungswinkel von $\Theta = 15^\circ$ auf. Beim Schaltvorgang werden sie durch eine halbkreisförmige Trajektorie miteinander verbunden. Die Umorientierung des Direktors während des Schaltvorgangs erfolgt in einer Kegelmantelbewegung.

2. Die Schaltzustände bei hohen Feldstärken bzw. Spannungen ($\pm 40\text{ V}$) zeigen einen Projektionswinkel von $\pm 15^\circ$, was somit $\pm \Theta$ entspricht. Der Inklinationwinkel des Direktors ist in beiden Schaltzuständen klein, d. h. der Direktor liegt mehr oder minder parallel zur Substratebene (hohe effektive Doppelbrechung). Dieses Verhalten entspricht dem der niedermolekularen S_C^* Phasen.

3. Die Direktororientierung im zusätzlichen Schaltzustand, der im Bereich kleiner Feldstärken eingenommen wird, weist einen Projektionswinkel von 0° auf. Ferner ist die Direktororientierung um ca. 17° aus der Substratebene herausgedreht. Die Direktororientierung zeigt somit im mittleren Schaltzustand auf den Scheitelpunkt der Trajektorie bzw. des S_C^* Direktormeigungskegels.

6.3 Interpretation, Modellierung und Simulation

Das Schaltverhalten des hier untersuchten polymeren Systems unterscheidet sich qualitativ von dem niedermolekularen S_C^* Phasen durch das Auftreten eines weiteren, uniformen und stationären Schaltzustandes im Bereich kleiner Feldstärken. Es stellt sich somit die Frage, welche Bedingungen im polymeren System die Ausbildung dieses Schaltzustandes favorisieren. Der Schlüssel für eine mögliche Erklärung liegt in der Anordnung der Seitengruppe relativ zur Polymerhauptkette in einer S_C^* Phase:

Es wird allgemein angenommen, daß die Hauptketten in den polymeren smektischen Phasen zwischen den smektischen Schichten verlaufen.^[136] Damit steht die smektische Schichtnormale \hat{z} im zeitlichen und räumlichen Mittel senkrecht auf den Hauptketten. Die Seitengruppenrichtung bzw. der Direktor \hat{n} der S_C^* Phase schließt seinerseits den Direktorneigungswinkel Θ mit der Schichtnormalen ein. Somit sind alle Anordnungen der Seitenkette relativ zur Polymerhauptkette, die auf dem Direktorneigungskonus liegen, mit der Symmetrie der S_C^* Phase vereinbar.

Betrachtet man eine einzelne Schicht einer niedermolekularen S_C^* Phase, die nicht durch äußere Kraftfelder beeinflusst wird, so sind alle Direktororientierungen auf dem Neigungskonus energetisch äquivalent. Dieses gilt aber nicht mehr, wenn eine Hauptkette mit einer definierten Richtung vorhanden ist, da sich die verschiedenen Seitengruppenorientierungen auf dem Neigungskonus hinsichtlich ihrer konformativen Anordnung relativ zur Hauptkette unterscheiden. Analog zur Wirkung der Oberflächen in einer SSFLC-Zelle werden durch die Hauptkette bevorzugte Orientierungen des Direktors erzeugt. Damit wird die Symmetrie des Neigungskonus ebenso wie die energetische Äquivalenz der verschiedenen Orientierungen auf dem Neigungskonus durch die Hauptkette gebrochen. Die Einführung einer Hauptkette oder von Substratgrenzflächen führt prinzipiell zu einer Symmetriereduktion der S_C^* Phase.

Mit dieser Überlegung läßt sich die Existenz dreier Schaltzustände in der S_C^* Phase eines Seitengruppenpolymeren wie folgt erklären: In Abb. 6.5 sind die Polymerhauptkette (mc), die zu ihr senkrechte smektische Schichtnormale (\hat{z}), die Lage des Direktors \hat{n} bzw. der Seitengruppe auf dem Neigungskonus (tc), die Projektion des Direktors \bar{c} auf die smektische Schichtebene (sp) und die Richtung der spontanen Polarisation \bar{P}_s in verschiedenen Situationen angedeutet. Legt man ein ausreichend hohes elektrisches Feld \bar{E} an (Abb. 6.5a), so orientiert sich die spontane Polarisation parallel zum Feldvektor \bar{E} . Daraus resultiert mit $\bar{P}_s \propto \hat{z} \times \hat{n}$ die in Abb. 6.5a skizzierte Lage von \hat{n} auf dem Neigungskonus tc . Diese

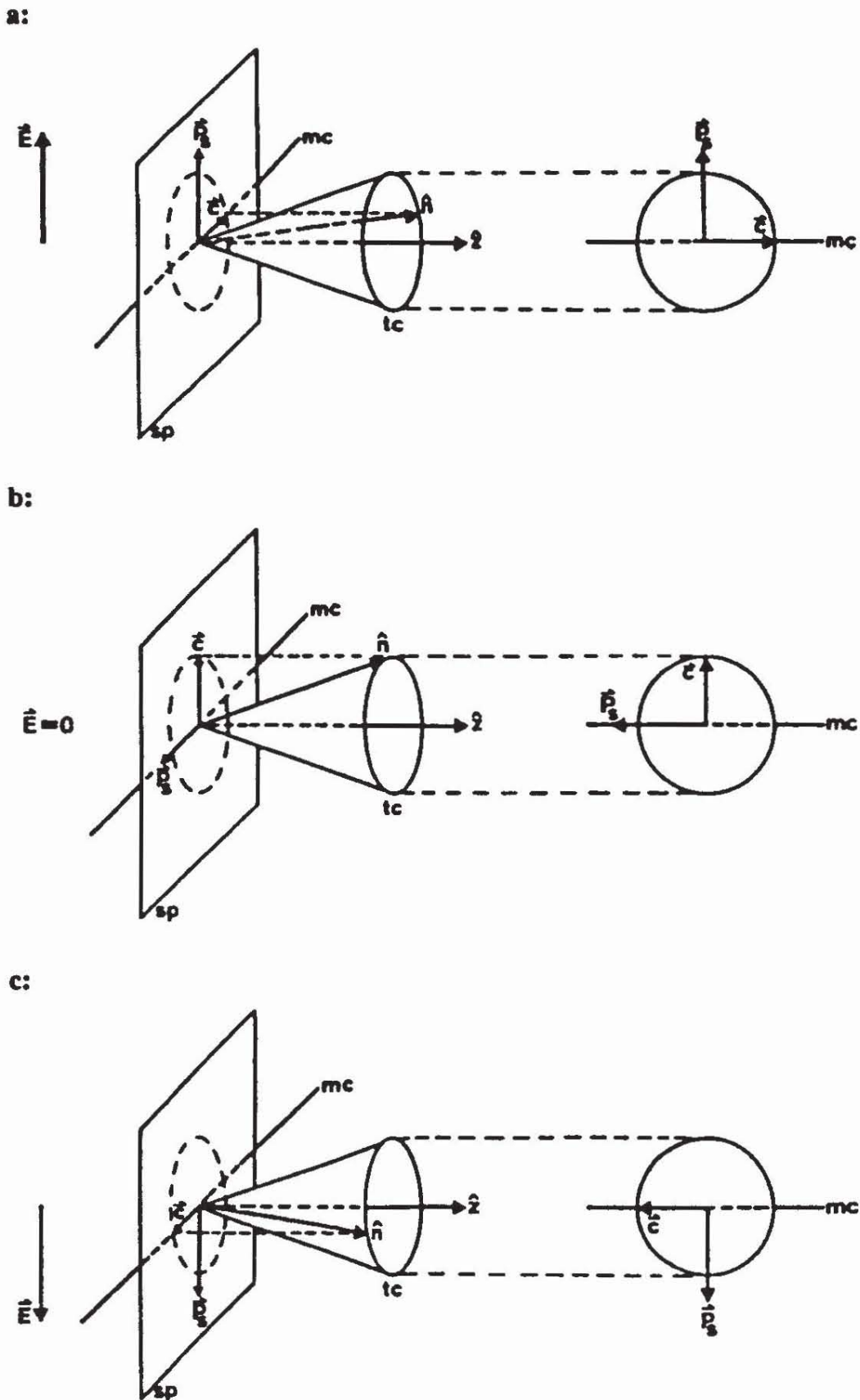


Abb. 6.5: Anordnungen der Seitenkette relativ zur Hauptkette in den verschiedenen Schaltzuständen der S_C^* Phase eines Seitengruppenpolymeren. Erklärungen und Abkürzungen siehe Text.

Seitengruppenanordnung ist energetisch günstig hinsichtlich der $\overline{P}_g, \overline{E}$ -Wechselwirkung. Repulsive Kräfte zwischen der Hauptkette und der Seitengruppe vorausgesetzt, ist sie aber konformativ ungünstig, da die Seitengruppenorientierung \hat{n} bzw. ihre Projektion \overline{c} auf die Schichtebene sp in ekliptikaler Anordnung zur Hauptkette steht (vgl. die rechts in Abb. 6.5a angedeutete Projektion in Richtung von \hat{z}).

Wird das äußere Feld deutlich verringert oder abgeschaltet, dominiert die konformative Wechselwirkung und dreht die Seitenkette in eine konformativ günstigere Anordnung zur Hauptkette. In Abb. 6.5b steht die Seitengruppenprojektion \overline{c} senkrecht auf der Hauptkette, was bei rein repulsiver Wechselwirkung die konformativ günstigste Orientierung der Seitengruppe relativ zur Hauptkette sein sollte. Dies entspricht dem zusätzlichen Schaltzustand, der bei dem untersuchten Polymeren gefunden wurde. Legt man ein stark negatives Feld an, so ergibt sich die in Abb. 6.5c gezeigte Anordnung, die wiederum günstig hinsichtlich ihrer $\overline{P}_g, \overline{E}$ -Wechselwirkung, aber ungünstig in Bezug auf ihre Konformationsenergie ist.

Geht man im einfachsten Fall von einer senkrechten Orientierung der smektischen Schichten zur Substratebene der Zelle aus, so liegt der Direktor in den Abbn. 6.5a und 6.5c parallel zur Substratebene ($\vartheta_g = 0^\circ$) und weist einen Projektionswinkel von $+\Theta$ (Abb. 6.5a) bzw. $-\Theta$ (Abb. 6.5c), wie experimentell bei $+40$ bzw. -40 V beobachtet, auf. In Abb. 6.5b hingegen zeigt der Direktor einen Projektionswinkel von 0° und ist um Θ aus der Substratebene herausgekippt, wie es für den zusätzlichen Schaltzustand bei 0 V experimentell bestimmt wurde. Damit stimmen die aus dem Modell resultierenden und die gemessenen Direktororientierungen in allen drei Schaltzuständen überein.

Allerdings ist es eine grobe Vereinfachung, die Wechselwirkungen an einer einzelnen Hauptkette zu studieren, anstatt die gesamte Packung zu betrachten. Die Brechung der Neigungskonussymmetrie durch die Hauptkette bleibt aber auch für die gesamte Packung bestehen, solange die Hauptketten eine gewisse Orientierungsfernordnung innerhalb der Zelle aufweisen. Die mittlere Molmasse des untersuchten Systems beträgt ca. 7600 g mol^{-1} . Hieraus ergibt sich ein Polymerisationsgrad von ca. 15 und damit eine Länge der gestreckten Hauptkette von ca. 30 \AA . Die gesamte gestreckte Hauptkette ist damit ungefähr so lang, wie eine einzelne Seitengruppe. Es ist auszuschließen, daß bei so kurzen Hauptketten Verkäulungen oder Rückfaltungsbögen in nennenswertem Maße auftreten. Stattdessen wird das Orientierungsverhalten der Hauptketten maßgeblich durch die Orientierung der Seitenketten bestimmt. Diese weisen in der S_C^* Phase eine Orientierungsfernordnung auf, die sich via

konformativer Wechselwirkungen auf die Hauptkette überträgt. Infolge der extrem kurzen Hauptkettenlänge ist die Annahme einer Orientierungsfernordnung der Hauptketten (vgl. J. MÜGGE^[135,136]) und damit einer makroskopischen Brechung der Neigungskonussymmetrie plausibel.

Das vorgeschlagene Modell wird ferner durch Simulationsrechnungen untermauert. Für die Simulation des hier vorliegenden Problems wurde ein stark vereinfachter Ansatz verwendet, bei dem die Querbiegsdeformation und die dielektrischen Terme vernachlässigt wurden. Zur Modellierung der konformativen Wechselwirkung zwischen Haupt- und Seitenkette muß ein zusätzlicher Konformationsterm

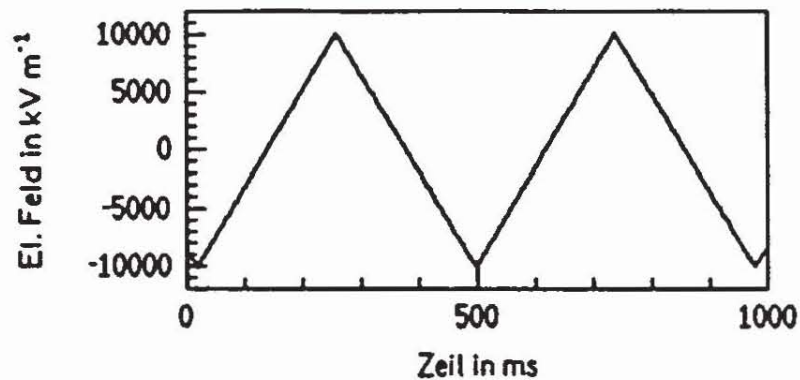
$$g_c = - \frac{1}{2} k_c \sin^2 \Theta e^{-\beta \sin^2 \Phi} \quad (6.1)$$

berücksichtigt werden. Dieser Konformationsterm liefert ein Potentialminimum bei senkrechter Anordnung der Seitengruppenprojektion \bar{c} zur Hauptkette (Azimutwinkel $\Phi = 0$). Der Parameter β beeinflusst die Halbwertsbreite, k_c die Höhe der konformativen Potentialbarriere für die azimutale Seitengruppendrehung um \hat{z} . Es wurden ausschließlich Änderungen des Azimutwinkels Φ und des Direktorneigungswinkels Θ betrachtet, so daß sich die Bewegungsgleichungen auf die Gln. 4.46a und 4.46b reduzieren. Die gesamte Potentialfunktion für die Berechnung der Bewegungsgleichungen nach Gln. 4.46 a,b lautet dann:

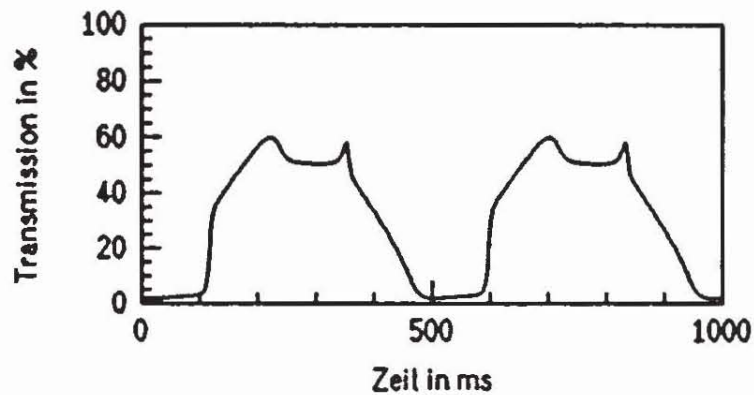
$$g = g_0 + \frac{1}{2} a \Theta^2 + \frac{1}{4} b \Theta^4 + \frac{1}{6} c \Theta^6 \\ - P_0 \sin \Theta \cos \delta \sin \Phi - \frac{1}{2} k_c \sin^2 \Theta e^{-\beta \sin^2 \Phi} \quad (6.2)$$

Mit $\beta = 1$, $k_c = 22 \text{ kJ m}^{-3}$, einer Kopplungskonstanten $P_0 = 1 \text{ mC m}^{-2}$ und einer effektiven Rotationsviskosität $\gamma_{\text{eff}} = 6 \text{ Pa s}$ erhält man die in Abb. 6.6 gezeigten Simulationsergebnisse. Die Simulation liefert für den im dynamischen Schaltexperiment (Abb. 6.2) angelegten Feldverlauf (Abb. 6.2a, 6.6a) eine dem Experiment sehr ähnliche Transmissionsantwort (Abb. 6.6b), die, wie die gemessene Antwort (Abb. 6.2b), einen Kontrast von 60 %, ein deutliches optisches Überschwingen ("optical overshoot") und die charakteristischen Knickpunkte in den Transmissionsflanken zeigt. Auch die berechnete Stromumkehrkurve (Abb. 6.6c) weist typische Doppelpeaks auf, wengleich der zusätzliche Strompeak im

a:



b:



c:

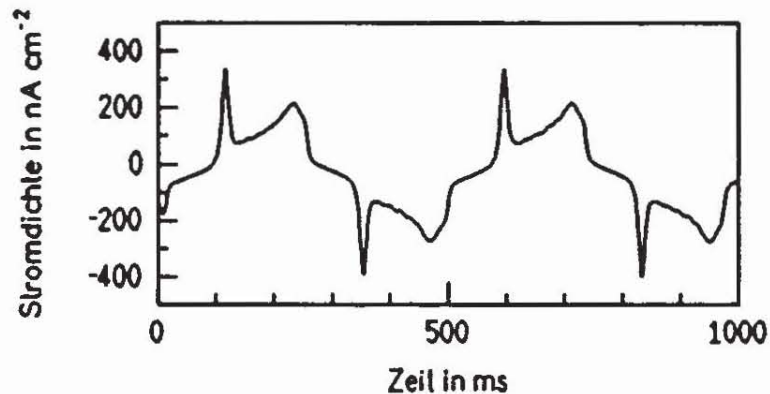


Abb. 6.6: Simulation der in Abb. 6.2 gezeigten Messung unter Berücksichtigung einer konformativen Barriere für die Rotation der Seitengruppe entlang des Direktorneigungskonus. Erläuterungen s. Text.

Vergleich zur Messung (Abb. 6.2c) etwas zu flach und zu spät auftritt. Bei kleinen Feldamplituden liefern Messung und Simulation übereinstimmend ein lineares, elektroklines Schaltverhalten.

Die Energiebarriere für die Rotation der Seitengruppe entlang des S_C^* Neigungskonus beträgt bei $\Theta = 14^\circ$: $g_c(\Phi=90^\circ) - g_c(\Phi=0^\circ) \approx 830 \text{ J m}^{-3}$. Diese Energiebarriere kann

durch die Wechselwirkung zwischen spontaner Polarisation und elektrischem Feld, die im betrachteten Experiment maximal ca. 2500 J m^{-3} ($P_s = 25 \text{ nC cm}^{-2}$, $E_0 = 10^7 \text{ V m}^{-1}$) liefert, leicht überwunden werden. Mit der molekularen Masse der monomeren Einheit von ca. 500 g mol^{-1} und einer Dichte von ca. 1 g cm^{-3} läßt sich die Rotationsbarriere für eine einzelne Seitengruppe zu $5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ abschätzen. Dieser Wert ist extrem klein; der entsprechende Wert für die Rotationsbarriere der C–C Bindung im Ethan beträgt $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ eV}$ ($3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Insgesamt läßt sich feststellen, daß das experimentelle Verhalten durch die Annahme einer konformativen Wechselwirkung mit einer äußerst kleinen Rotationsbarriere zwischen Hauptkette und Seitengruppe in der S_C^* Phase des untersuchten Systems sehr gut modelliert und simuliert werden kann. Die Existenz eines zusätzlichen Schaltzustandes und seine Auswirkungen auf die Dynamik des Schaltvorgangs können qualitativ und auch quantitativ beschrieben werden.

6.4 Diskussion

Der verwendete Potentialansatz Gl. 6.2 beinhaltet starke Vereinfachungen, da die elastische Querbiegungsdeformation und die dielektrischen Eigenschaften vernachlässigt wurden. Eine weitere Verfeinerung des Modells erscheint jedoch wenig sinnvoll, da die S_C^* Phase des PS 291 im Vergleich zu niedermolekularen Systemen nur eine mäßig gute Orientierung mit vielen Defekten (vgl. Abb. 6.1) aufweist. Die experimentell erhaltenen Daten sind daher mit einer größeren Unsicherheit behaftet und liefern somit nicht eine ausreichende Basis für verfeinerte Simulationsrechnungen.

In ähnlichen Experimenten (außer der Trajektorienbestimmung) an anderen Seitengruppenpolymeren fanden BÖMELBURG, HEPPKE und HOLLIDT^[133] sowie SKARP, ANDERSSON, LAGERWALL, KAPITZA, POTHS und ZENTEL^[134] qualitativ analoge Ergebnisse. Sie schlagen zur Erklärung des Schaltverhaltens eine antiferroelektrische Struktur des Schaltzustandes bei kleinen Feldstärken vor. Antiferroelektrische Packungen von S_C^* Phasen wurden 1988 von CHANDANI et al.^[139-141] bei niedermolekularen S_C^* Phasen gefunden und mit konoskopischen Untersuchungen zweifelsfrei nachgewiesen. Die antiferroelektrische S_C^* Phase tritt in niedermolekularen Systemen relativ selten und nur in bestimmten Verbindungsklassen auf^[132]. Aussagekräftige konoskopische Experimente konnten aufgrund der vergleichsweise schlechten Orientierbarkeit polymerer Systeme für FLCP's bislang nicht durchgeführt werden.

In der antiferroelektrischen Packung einer S_C^* Phase liegt eine alternierende Ordnung der azimuthalen Direktororientierung vor, so daß die spontane Polarisation einer einzelnen Schicht durch die nachfolgende Schicht kompensiert wird (vgl. I in Abb. 6.7). Bei Anlegen eines elektrischen Feldes geht die antiferroelektrische Ordnung in die ferroelektrischen Schaltzustände (III und IV in Abb. 6.7) über. Dieser Übergang wird als feldinduzierter Phasenübergang betrachtet.

Das antiferroelektrische Modell (I) kann bislang experimentell nicht von dem hier vorgeschlagenen Modell eines konformativ begünstigten, ferroelektrischen Schaltzustandes (II), bei dem der Direktor einheitlich um den Tiltwinkel Θ aus der Substratebene ($\hat{\varphi}'$, \hat{z}' -Ebene) herausweist, unterschieden werden. Aufgrund der zweizähligen Schraubenachse in \hat{z} -Richtung der antiferroelektrischen Struktur (I), können (I) und (II) röntgenographisch nicht über

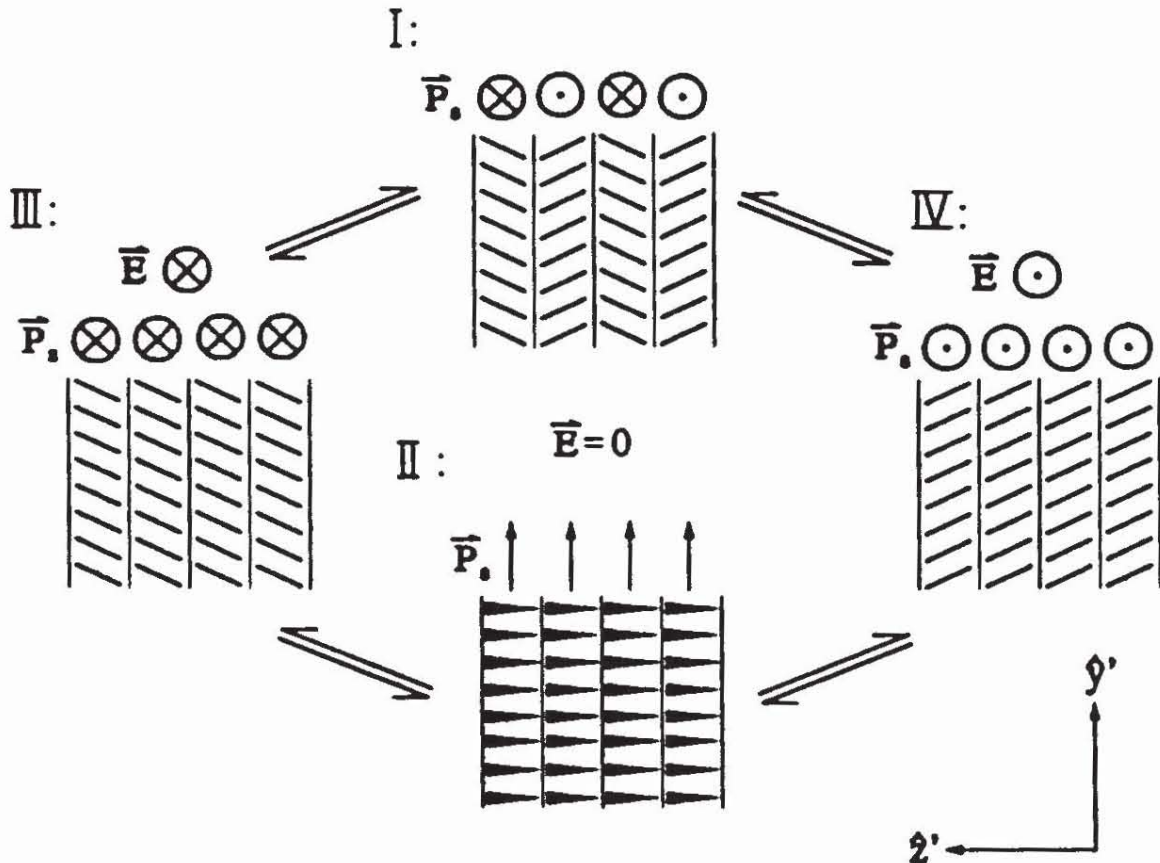


Abb. 6.7: Vergleich verschiedener Modelle zur Seitengruppenanordnung in den Schaltzuständen der S_C^* Phase von Seitengruppenpolymeren. I: Antiferroelektrischer Zustand, II: konformativ begünstigter Zustand, III und IV: ferroelektrische Schaltzustände. Erläuterungen s. Text.

ihre Identitätsperiode in \hat{z} -Richtung unterschieden werden und liefern die gleiche smektische Schichtdicke. Zieht man ferner in Betracht, daß die antiferroelektrische Packung (I) im Vergleich zu den ferroelektrischen Schaltzuständen (III) und (IV) eine reduzierte Doppelbrechung aufweist, so ist auch über das Doppelbrechungsverhalten keine eindeutige Unterscheidung möglich. Auch eine Entscheidung mit Hilfe der Simulationsrechnungen ist kaum möglich, da der aufzuwendenden Konformationsenergie im hier angewandten Modell eine Phasenübergangsenthalpie für den Übergang antiferroelektrisch-ferroelektrisch entspricht. Die mathematische Struktur der jeweils resultierenden Potentialfunktionen bzw. Bewegungsgleichungen wird somit sehr ähnlich sein.

Der signifikanteste physikalische Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt im Auftreten einer makroskopischen spontanen Polarisierung der Zelle im feldfreien Zustand. Im antiferroelektrischen Fall weist die Zelle keine makroskopische Polarisierung auf, während im hier vorgeschlagenen Modell eine spontane Polarisierung parallel zu den Substratflächen in \hat{y} -Richtung resultiert. Zur Detektion einer Spontanpolarisation in \hat{y} -Richtung der Zelle, z. B.

mittels pyroelektrischer Experimente, müßten Elektroden in den nur wenige μm dicken Zellzwischenraum entlang der \hat{y} -Richtung eingebracht werden. Eine derartige Anordnung wurde bislang nicht realisiert.

Auf der Grundlage der bis heute durchgeführten Experimente läßt sich keine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Ansätzen fällen. Dennoch gibt es zwei Aspekte, die für das hier vorgestellte Modell einer Beeinflussung des Schaltverhaltens durch konformative Wechselwirkungen zwischen Hauptkette und Seitengruppe sprechen:

1. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Doppelbrechungsänderungen während des Übergangs von ferroelektrischen in antiferroelektrische Zustände ausgerechnet zu einem optischen Verhalten führen, das eine halbkreisförmige Trajektorie (Abb. 6.3), wie sie im Falle des PS 291 für verschiedene Temperaturen gemessen wurde, vortäuscht. Die halbkreisförmige Trajektorie repräsentiert aber eine Kegelmantelbewegung der *ferroelektrischen* S_C^* Phase.
2. Das Auftreten antiferroelektrischer Ordnung ist in niedermolekularen S_C^* Phasen eher eine Ausnahmeerscheinung, während das Auftreten eines entsprechenden Schaltzustandes bei polymeren Systemen eher der Regelfall ist. Das hier vorgeschlagene Modell erklärt dieses Schaltverhalten als polymerspezifischen Effekt. Eine entsprechende Erklärung für ein bevorzugtes Auftreten antiferroelektrischer Ordnung in Polymeren ist bislang nicht bekannt.

Bis zu einer endgültigen experimentellen Klärung müssen daher beide Erklärungsansätze nebeneinander betrachtet werden.

7 Elektroakustischer Effekt

Bereits bei der Untersuchung des frequenzabhängigen Schaltverhaltens des niedermolekularen Systems (MCBDBPE) in Kap. 5.3.3 wurde darauf hingewiesen, daß nach der Relaxation (Aussetzen) des makroskopischen elektrooptischen Schaltvorgangs bei ca. 1-2 kHz ein ungewöhnlich starker, elektroakustischer Effekt beobachtet wurde. An dieser Stelle sollen einige charakteristische Merkmale dieses Effektes dargestellt und diskutiert werden.

7.1 Experimentelle Ergebnisse

Alle hier vorgestellten Messungen wurden an 4 μm dicken Zellen, die mit MCBDBPE gefüllt wurden, durchgeführt. Es handelt sich also um das gleiche System, das in Kap. 5 bezüglich seines elektrooptischen Schaltverhaltens untersucht wurde (vgl. Kap. 5.1). Wie bereits erwähnt wurde, tritt der hier betrachtete elektroakustische Effekt erst nach der Relaxation des makroskopischen elektrooptischen Effektes auf. Er ist, zumindest bei Anregung durch Rechteckfelder, äußerst stark und kann mit dem bloßen Ohr als Pfeifton deutlich vernommen werden. Um zumindest eine halbquantitative Charakterisierung des Effektes zu ermöglichen, wurde ein einfaches Mikrophon in die Nähe der Zelle gebracht, das erhaltene Signal als Spannung über einen Lastwiderstand abgegriffen und verstärkt. Das verstärkte Mikrophon-signal und der an die Zelle angelegte Spannungsverlauf wurden mit einem Oszilloskop aufgezeichnet. Der Frequenzgang des Mikrophons war nicht bekannt. Eine Aufnahme des Frequenzganges sowie exaktere akustische Messungen erfordern eine sehr spezielle räumliche und apparative Ausrüstung, die nicht zur Verfügung stand.

Im Relaxationsbereich des elektrooptischen Effektes können bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung zahlreiche Fluktuationen innerhalb der Textur der Zelle beobachtet werden. Bei etwas höheren Frequenzen (> 2 kHz) verschwinden diese Fluktuationen und es kann deutlich ein Ton vernommen werden. Der elektroakustische Effekt verschwindet bei Temperaturerhöhung in der S_A^* Phase oder wenn die monotrope S_C^* Phase des MCBDBPE kristallisiert. Bei Verwendung einer Leierzelle oder eines entsprechenden Lastwiderstands kann ebenfalls kein akustischer Effekt detektiert werden. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß der elektroakustische Effekt mit der S_C^* Phase korreliert ist.

Abbildung 7.1 zeigt akustische Antworten der Zelle, aufgetragen als verstärkte Mikrophonspannung gegen die Zeit, bei einem 7 kHz Rechteckfeld mit einer Amplitude von

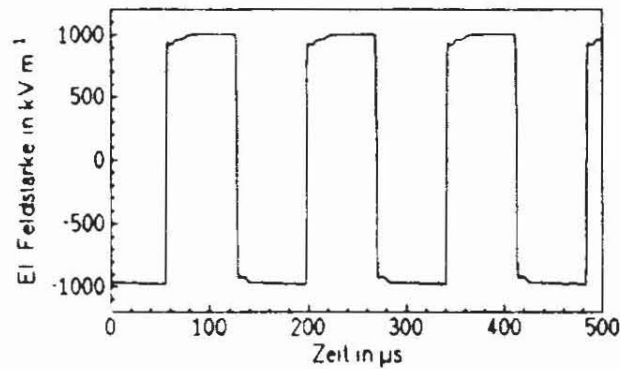
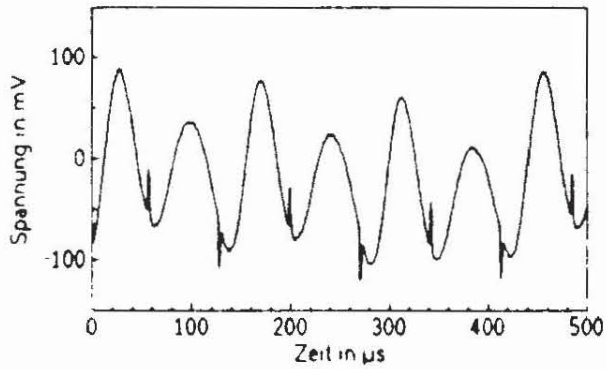
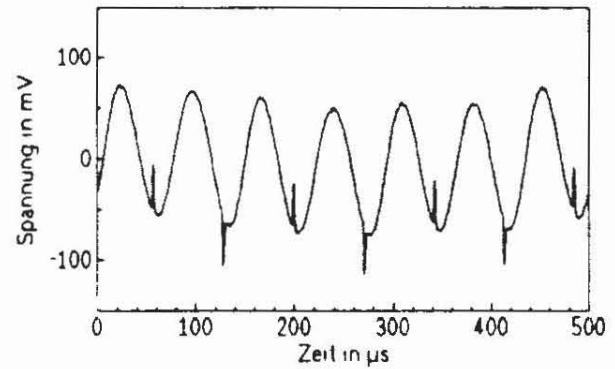
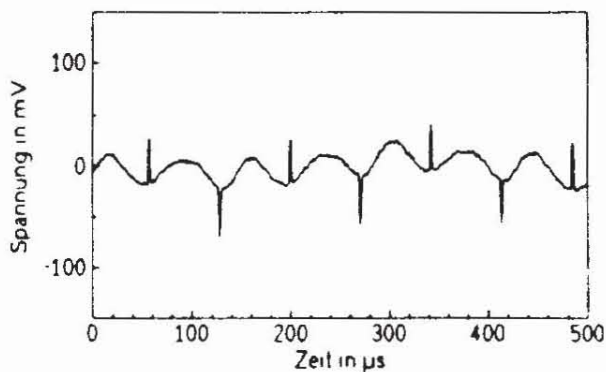
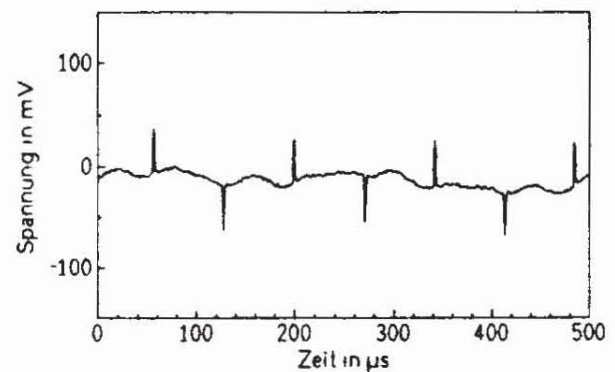
a:**b: 40 °C****c: 44 °C****d: 46 °C****e: 48 °C**

Abb. 7.1: Angelegtes elektrisches Feld (a) und akustische Antworten (b-e), aufgetragen als zeitlicher Verlauf der verstärkten Mikrophonspannung, bei verschiedenen Temperaturen. Die scharfen Spitzen auf den akustischen Antwortkurven resultieren aus der elektromagnetischen Induktion der Zuleitungen und markieren die Umkehr des Anregungsfeldes.

1 MV m⁻¹ (Abb. 7.1a). Bei 40 °C besteht die Antwort im wesentlichen aus der Grundwelle und der ersten harmonischen Oberwelle (Abb. 7.1b). Die Amplitude nimmt leicht ab, wenn die Temperatur auf 44 °C, kurz unterhalb des S_C^{*}-S_A^{*} Phasenübergangs, erhöht wird (Abb. 7.1c). Der elektroakustische Effekt nimmt bei Überschreiten der Phasenübergangstemperatur (T_C = 44.3 °C) drastisch ab (46°C, Abb. 7.1d) und ist bei 48°C (Abb. 7.1e) kaum noch zu detektieren. Die scharfen Spitzen ("spikes") im Mikrophonsignal resultieren aus der elektromagnetischen Induktion zwischen den Elektrodenanschlüssen und den Mikrophonleitungen. Sie können als Markierung für den Zeitpunkt der Feldumkehr genutzt werden.

Das Frequenzverhalten des beobachteten elektroakustischen Effekts ist relativ kompliziert. Einige repräsentative Antwortkurven auf ein 1 MV m⁻¹ Rechteckfeld werden in Abb. 7.2 gezeigt. Bei einer Feldfrequenz von 4 kHz besteht die Antwort aus der Grundwelle sowie der 2. und der 3. harmonischen Oberwelle (Abb. 7.2a, die Feldperiode kann an den Induktionsspitzen abgelesen werden). Der Beitrag der 3. harmonischen Oberwelle verschwindet zwischen 5 und 6 kHz, so daß man bei einer Feldfrequenz von 10 kHz die in Abb. 7.2b gezeigte Antwortkurve erhält. Die Antwort der zweiten harmonischen Oberwelle verschwindet bei Feldfrequenzen oberhalb von 12 kHz. Die akustische Antwort der Zelle besteht nun im wesentlichen aus einer sinusförmigen Welle mit der Grundfrequenz, wie sie für 18 kHz in Abb. 7.2c abgebildet ist. Der elektroakustische Effekt setzt sich im Ultraschallbereich fort und kann mit dem hier verwendeten Mikrophon bis zu einer Frequenz von 30 kHz nachgewiesen werden (Abb. 7.2d).

Die in Abb. 7.2 bei verschiedenen Frequenzen auftretenden Amplitudenänderungen des elektroakustischen Effekts müssen äußerst vorsichtig interpretiert werden, da das detektierte Amplitudenverhalten sowohl von der Frequenzcharakteristik des Mikrophons wie auch von der umgebenden Geometrie (stehende Wellen, Interferenzen) abhängt. Amplitudenmaxima wurden bei Feldfrequenzen von 4, 6, 13, 18 und 26 kHz beobachtet.

Der elektroakustische Effekt trat mit besonderer Stärke in Zellen auf, in denen durch elektrische Hochfeldbehandlung eine senkrechte Konfiguration der smektischen Schichten erzeugt wurde (vgl. Kap. 5). Er wächst nicht linear mit der Amplitude des angelegten Feldes an, sondern erreicht bei Feldern von 1 MV m⁻¹ Amplitude eine Sättigung. Von besonderer Bedeutung ist, daß der elektroakustische Effekt durch vergleichsweise kleine Gleichfeldanteile (0.2 - 0.3 MV m⁻¹) unterdrückt werden kann. Ferner wird er durch mechanischen Druck auf die Glasplättchen der Zelle gedämpft.

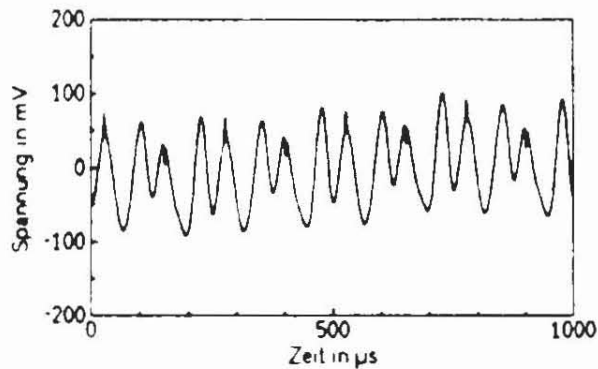
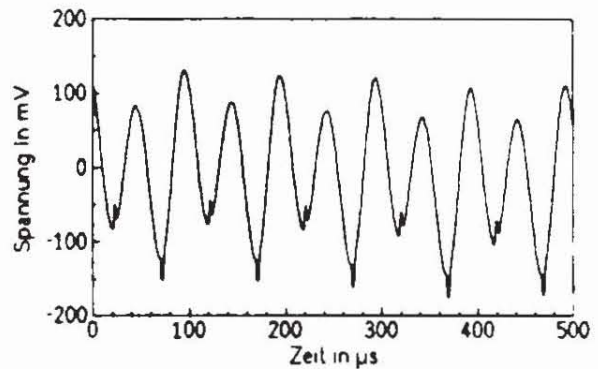
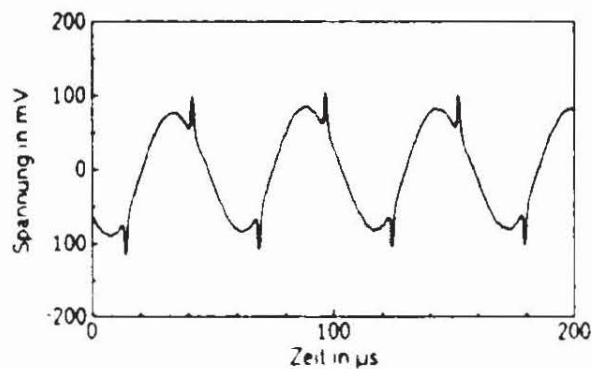
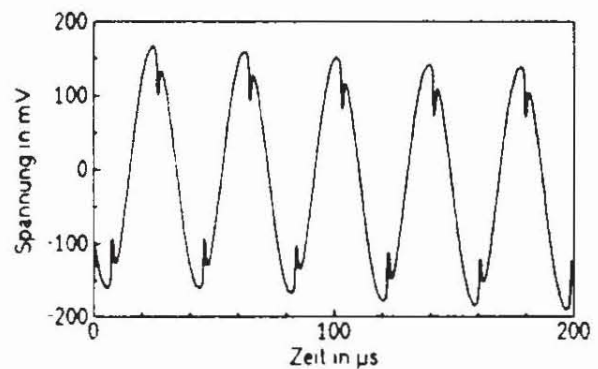
a: 4 kHz**b: 10 kHz****c: 18 kHz****d: 26 kHz**

Abb. 7.2: Akustische Antworten der $4 \mu\text{m}$ Zelle auf ein elektrisches Rechteckfeld verschiedener Frequenz und einer Amplitude von 1 MV m^{-1} bei 40°C .

Die grundlegenden Eigenschaften des untersuchten Effekts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der elektroakustische Effekt ist mit dem S_C^* Phasenbereich korreliert. In der S_A^* Phase kann praktisch kein Effekt detektiert werden.
- Der elektroakustische Effekt tritt erst bei Frequenzen auf, bei denen kein makroskopisches elektrooptisches Schalten mehr beobachtet wird.
- Das Frequenz- und Amplitudenverhalten des Effekts scheint sehr kompliziert zu sein. Die Amplitude des Effekts steigt nicht linear mit der Feldamplitude an.
- Der elektroakustische Effekt kann durch kleine Gleichfeldanteile praktisch vollständig unterdrückt werden.

7.2 Diskussion

Das Auftreten eines elektroakustischen bzw. elektromechanischen Effekts in der S_C^* Phase ist zu erwarten, da ferroelektrische Strukturen aufgrund ihres fehlenden Symmetriezentrums grundsätzlich piezoelektrische Eigenschaften zeigen (Kap. 1.1.4). Wenngleich die Beobachtung elektromechanischer Eigenschaften bei flüssigkristallinen Systemen aufgrund ihrer Fluidität äußerst schwierig ist, wurde 1975 ein linearer mechanoelektrischer Effekt der S_C^* Phase von P. PIERANSKI et al.^[142] nachgewiesen. 1985 fanden A. JAKLI et al.^[143] den inversen, linearen elektromechanischen Effekt. Seither wurde der elektromechanische bzw. mechanoelektrische Effekt, vor allem in Arbeiten von JAKLI et al.^[144-147] eingehend untersucht und charakterisiert. Außer in speziellen Geometrien (helicale Überstruktur) werden die elektromechanischen Eigenschaften im wesentlichen durch den elektrokline Effekt bestimmt. Die feldinduzierte lineare Änderung des Direktor neigungswinkels in der S_C^* und der S_A^* Phase ist mit Änderungen der smektischen Schichtdicke verbunden und führt zu einer feldinduzierten Deformation des Flüssigkristallphase, die zum mechanischen bzw. akustischen Effekt führen. Diese Effekte können als Analoga zum piezoelektrischen bzw. invers piezoelektrischen Effekt bei Kristallen betrachtet werden.

Der hier beschriebene elektroakustische Effekt unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht von dem linearen elektromechanischen Effekt, wie er von JAKLI et al.^[143-147] gefunden wurde:

- Der lineare elektromechanische Effekt der S_C^* Phase tritt auch bei Frequenzen unterhalb der Relaxationsfrequenz des elektrooptischen Schaltvorgangs auf.
- Der lineare elektromechanische Effekt wird auch in der S_A^* Phase beobachtet, da diese ebenfalls elektrokline Eigenschaften aufweist (s. Kap. 1.1.4).
- Der elektrokline Effekt und somit auch der resultierende elektromechanische Effekt lassen sich nicht durch Gleichfelder unterdrücken. Ihre Amplituden wachsen, zumindest in erster Näherung, linear mit der Feldamplitude.

Der lineare elektromechanische Effekt kann daher in der von Jakli beschriebenen Form nicht zur Erklärung des hier beobachteten elektroakustischen Effekts herangezogen werden. Mit Bezug auf die in Kap. 7.1 dargestellten Experimente schlugen HELMUT R. BRAND und HARALD PLEINER einen anderen Erklärungsansatz vor^[148], der auf früheren theoretischen

Arbeiten^[149-151] von ihnen basiert: Bei hohen Feldfrequenzen kann die spontane Polarisation dem elektrischen Feld nicht mehr folgen und es bildet sich schließlich eine nichtuniforme Direktorkonfiguration in der Zelle, wie sie auch im feldfreien Zustand beobachtet wird (vgl. Kap. 5.2). In dieser Situation ist die Kopplung zwischen Spontanpolarisation und Feld zwar zu schwach, um den Direktor makroskopisch zu schalten, dennoch können gewisse Veränderungen der nichtuniformen Direktorkonfiguration stattfinden, die mit lokalen Fluktuationen der elastischen Energie aus der Querbiegungsdeformation verbunden sind und sich entlang der Schichtnormalen fortpflanzen. Betrachtet man die S_C^* Phase als inkompressibel, so resultiert aus der Kontinuitätsgleichung eine Kraft auf die Substrate der Zelle, die zur Schallemission führt.

Der Erklärungsansatz von H. R. BRAND und H. PLEINER benötigt als Voraussetzung für den elektroakustischen Effekt das Auftreten einer Spontanpolarisation und eines nicht-uniformen Direktorfeldes. Daraus resultieren für den von H. R. BRAND und H. PLEINER geforderten Effekt die folgenden Konsequenzen:

- Solange ein elektrooptischer Schaltvorgang stattfindet weist die Zelle eine weitestgehend uniforme Direktorkonfiguration auf (vgl. Kap. 5.2) und der elektroakustische Effekt tritt nicht auf.
- S_A^* Phasen zeigen in SSFLC-Zellen grundsätzlich eine uniforme Direktorkonfiguration, so daß auch hier kein Effekt auftreten sollte.
- Ein zusätzlich zum anregenden hochfrequenten Wechselfeld angelegtes Gleichfeld richtet die spontane Polarisation der S_C^* Phase uniform aus, wodurch zwangsläufig das nichtuniforme in ein uniformes Direktorfeld überführt wird. Damit wird der Effekt durch ein Gleichfeld unterdrückt.

Ein Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Befunden am Ende des vorangehenden Abschnitts zeigt, daß das Modell von H. R. BRAND und H. PLEINER die beobachteten Merkmale des hier betrachteten elektroakustischen Effekts qualitativ erklärt. Dies bestätigt, daß es sich hier nicht um den linearen elektromechanischen Effekt, wie er von JAKLI et al. untersucht wurde, handelt. Der hier beschriebene elektroakustische Effekt wurde von H. R. BRAND und H. PLEINER als *dynamischer elektroakustischer Effekt* bezeichnet^[148].

8 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Studien zur Beschreibung der Dynamik und des Mechanismus elektrooptischer Schaltvorgänge in der S_C^* Phase niedermolekularer und polymerer Flüssigkristalle. Die Thematik wurde durch kombinierte Anwendung von Meß- und Simulationsverfahren bearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. *Zum Meßverfahren:*

Es wurde ein Meßverfahren entwickelt, das durch eine Analyse elektrooptischer Messungen an uniform orientierten Flüssigkristallzellen die räumliche Bewegung des Direktors der S_C^* Phase während des Schaltvorgangs liefert. Hierzu wurden ein geeigneter Meßplatz aufgebaut und die erforderlichen Steuerungs-, Übertragungs- und Auswertungsprogramme erstellt.

2. *Zur Modellierung und Simulation des Schaltvorgangs:*

Ausgehend von experimentellen Ergebnissen und der Annahme einer Chevron-Struktur der ferroelektrischen Flüssigkristallzelle wurde ein dynamisches Modell entwickelt, das, neben einer LANDAU-Entwicklung des Ordnungsparameters, die ferroelektrische und dielektrische Wechselwirkung des Flüssigkristalls mit dem angelegten elektrischen Feld, elastische Deformationen der Direktorkonfiguration sowie eine feste Anbindung des lokalen Direktors an den Substratgrenzflächen der Zelle berücksichtigt. Wesentliche Neuerung dieses Modells ist die Einführung dynamischer Grenzschichten im Bereich der Substratflächen und des planaren Chevrondefekts. Die aus dem Modell resultierenden Bewegungsgleichungen werden numerisch gelöst. Ein hierzu erforderliches Rechnerprogramm wurde erstellt, welches eine Simulation der Direktorbewegung sowie die damit verbundene polarisationsoptische Transmissionsänderung der Zelle während des Schaltvorgangs liefert.

3. *Zum Schaltvorgang im niedermolekularen System MCBDBPE:*

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß der elektrooptische Schaltvorgang im Falle des betrachteten Systems optisch als uniforme Umorientierung der optischen Achse bzw. des Direktors beschrieben und mit dem Meßverfahren zur Trajektorienbestimmung analysiert werden kann.

Systematische Untersuchungen in Bezug auf den angelegten elektrischen Feldverlauf und die Temperatur an Zellen mit senkrechter, fixierter smektischer Schichtkonfiguration werden durch das entwickelte Modell konsistent beschrieben. Eine Anpassung der Simulationsrechnungen an die Meßergebnisse erlaubt eine Abschätzung der für den Schaltvorgang relevanten Materialkonstanten. Im einzelnen lassen sich die Koeffizienten der LANDAU Entwicklung, Dissipationskoeffizienten, die elastische Querbiegunskonstante, die spontane Polarisation und dielektrische Inkremente kollektiver Moden simultan bestimmen. Bei senkrechter Schichtkonfiguration findet in Übereinstimmung mit bisherigen mechanistischen Vorstellungen eine Kegelmantelbewegung des Direktors statt, die durch eine elektrokline Bewegung überlagert wird.

In Zellen mit einer geneigten Chevron-Konfiguration der Schichten wurde eine zusätzliche, reversible Schichtbewegung während des Schaltvorgangs experimentell nachgewiesen und in das vorgeschlagene Modell eingeführt. Die resultierende Simulation der gekoppelten Direktor- und Schichtbewegung beschreibt das experimentell beobachtete Verhalten. Ein Mechanismus der reversiblen Schichtbewegung, der die elastischen Eigenschaften smektischer Schichten berücksichtigt, wurde vorgeschlagen.

4. *Zum Schaltvorgang im polymeren System PS 291:*

Das elektrooptische Schaltverhalten in der S_C^* Phase des Seitengruppenpolymeren PS 291 unterscheidet sich qualitativ von dem niedermolekularen Systeme durch das Auftreten eines zusätzlichen Schaltzustandes im Bereich kleiner elektrischer Feldstärken. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann auf der Grundlage einer repulsiven konformativen Wechselwirkung zwischen der Polymerhauptkette und der Seitengruppe, die die Kegelmantelbewegung der Seitengruppe bzw. des Direktors behindert, interpretiert, modelliert und simuliert werden.

5. Zum dynamischen elektroakustischen Effekt:

Bei hohen Frequenzen des elektrischen Feldes wird ein ungewöhnlich starker elektroakustischer Effekt des MCBDBPE in 4 μm -Zellen beobachtet, der nicht mit dem bekannten linearen elektromechanischen Effekt der S_C^* Phase erklärt werden kann. Der Effekt wird experimentell charakterisiert. Nach einem Vorschlag von H. R. BRAND und H. PLEINER, die eine theoretische Erklärung für diesen Effekt geben, wird er als dynamischer elektroakustischer Effekt bezeichnet.

Ausgehend von Messungen der Direktortrajektorien in S_C^* Phasen während des elektrooptischen Schaltvorgangs liefern die Ergebnisse dieser Arbeit über eine direkte experimentelle Bestätigung bisheriger mechanistischer Vorstellungen hinaus weitere, qualitativ neue Aspekte zum Schaltmechanismus von S_C^* Phasen. Diese betreffen eine reversible Schichtbewegung in Chevron-Strukturen und den Einfluß konformativer Wechselwirkungen auf den Schaltvorgang bei Seitengruppenpolymeren. Das entwickelte Simulationsverfahren ermöglicht eine realistische und konsistente Beschreibung des elektrooptischen Verhaltens der untersuchten Systeme. Darüberhinaus ermöglicht es eine simultane Bestimmung relevanter Materialkonstanten und liefert technisch wichtige Kenngrößen der Schaltcharakteristik.

9 Literatur

- [1] P. G. DE GENNES: *"The Physics of Liquid Crystals"*, Oxford University Press, Oxford 1974
- [2] S. CHANDRASEKHAR: *"Liquid Crystals"*, Cambridge University Press, Cambridge 1977
- [3] G. VERTOGEN, W. H. DE JEU: *"Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals"*, Springer-Verlag, Berlin 1988
- [4] L. A. SHUVALOV (ed.): *"Modern Crystallography IV"*, Springer-Verlag, Berlin 1988
- [5] I. DAHL: *"On Order, Ferroelectricity, and Elasticity in Smectic Liquid Crystals"*, Dissertationsschrift, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Department of Physics, Göteborg 1990
siehe auch:
 - I. DAHL, S. T. LAGERWALL, *Ferroelectrics* 113, 77 (1991)
 - I. DAHL, *Ferroelectrics* 113, 103 (1991)
 - I. DAHL, *Ferroelectrics* 113, 121 (1991)
- [6] G. W. GRAY, J. W. GOODBY: *"Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures"*, Leonard-Hill, Glasgow 1984
- [7] M. E. LINES, A. M. GLASS: *"Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials"*, Clarendon Press, Oxford 1977
- [8] A. S. SONIN, B. A. STRUKOW: *"Einführung in die Ferroelektrizität"*, Vieweg, Braunschweig 1974
- [9] CH. WEIBMANTEL, C. HAMANN: *"Grundlagen der Festkörperphysik"*, Springer-Verlag, Berlin 1979
- [10] J. VALASEK, *Phys. Rev* 15, 537 (1920)
- [11] J. VALASEK, *Phys. Rev.* 19, 478 (1921)

- [12] J. VALASEK, *Phys. Rev.* **20**, 639 (1922)
- [13] S. HOSHINO, T. MITSUI, F. IONA, R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **107**, 1255 (1957)
- [14] W. COCHRAN, *Adv. Phys.* **10**, 401 (1961)
- [15] S. C. ABRAHAMS, J. M. REDDY, J. L. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966)
- [16] W. KLEBER: *"Einführung in die Kristallographie"*, VEB Verlag Technik, Berlin 1983
- [17] J. CURIE, P. CURIE, *Compt. rend.* **91**, 294 (1880)
- [18] R. B. MEYER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 33 (1977)
- [19] G. DURAND, PH. MARTINOT-LAGARDE, *Ferroelectrics* **24**, 89 (1980)
- [20] S. T. LAGERWALL, I. DAHL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **114**, 151 (1984)
- [21] K. SKARP, M. A. HANDSCHY, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 439 (1988)
- [22] L. A. BERESNEV, L. M. BLINOV, M. A. OSIPOV, S. A. PIKIN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **158A**, 3 (1988)
- [23] P. KELLER, L. LIÉBERT, L. STRZELECKI, *J. de Phys.* **37-C3**, 27 (1976)
- [24] R. B. MEYER, L. LIÉBERT, L. STRZELECKI, P. KELLER, *J. de Phys. Lett.* **36**, L-69 (1975)
- [25] W. J. A. M. HARTMANN, *"The surface-stabilized ferroelectric liquid crystal structure and its bistability"*, Dissertationsschrift, Katholische Universität Nijmegen, 1990
- [26] J. SELIGER, V. ZAGER, R. BLINC, *Phys. Rev. A* **17**, 1149 (1978)

-
- [27] M. A. OSIPOV, S. A. PIKIN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 103, 57 (1983)
- [28] W. J. A. GOOSENS, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 237 (1971)
- [29] S. GAROFF, R. B. MEYER, *Phys. Rev. Lett.* 38, 848 (1977)
- [30] S. GAROFF: "*Ferroelectric Liquid Crystals*", Dissertationsschrift, Harvard University, Cambridge (Massachusetts) 1977
- [31] L. D. LANDAU, *Phys. Z. Sowjun.* 11, 26 (1937)
- [32] L. D. LANDAU, E. M. LIFSCHITZ: "*Lehrbuch der theoretischen Physik*", Bd. V: *Statistische Physik*, Akademie Verlag, Berlin 1966
- [33] H. E. STANLEY: "*Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*", Clarendon Press, Oxford 1971
- [34] W. GEBHARDT, U. KREY: "*Phasenübergänge und kritische Phänomene*", Vieweg, Braunschweig 1980
- [35] P. G. DE GENNES, *Phys. Lett. A* 30, 454 (1969)
- [36] P. G. DE GENNES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 193 (1971)
- [37] V. L. GINZBURG, *Zh. eksp. teor. Fiz.* 15, 739 (1945)
- [38] CH. BAHR, G. HEPPKE, B. SABASCHUS, *Ferroelectrics* 84, 103 (1988)
- [39] CH. BAHR, G. HEPPKE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91, 925 (1987)
- [40] B. R. RATNA, R. SHASHIDHAR, G. G. NAIR, S. K. PRASAD, CH. BAHR, G. HEPPKE, *Phys. Rev. A* 37, 1824 (1988)
- [41] I. DIERKING: *Diplomarbeit*, Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 1992

- [42] R. WIESE, D. SMITH, W. DOANE, *Phys. Rev. A* 7, 1366 (1973)
- [43] P. G. DE GENNES, *C. r. hebd. Seanc. Acad. Sic., Paris, Ser. B274*, 758 (1972)
- [44] W. KUSCZYNSKI, H. STEGEMEYER, *Chem. Phys. Lett.* 70, 123 (1980)
- [45] K. SIEMENSMEYER, H. STEGEMEYER, *Chem. Phys. Lett.* 148, 409 (1988)
- [46] K. SIEMENSMEYER, H. STEGEMEYER, *Liq. Cryst.* 5, 1187 (1989)
- [47] A. BUKA, K. SIEMENSMEYER, H. STEGEMEYER, *Liq. Cryst.* 6, 701 (1989)
- [48] H. STEGEMEYER, R. MEISTER, U. HOFFMANN, W. KUSCZYNSKI, *Liq. Cryst.* 10, 295 (1991)
- [49] H. STEGEMEYER, R. MEISTER, K.-H. ELLERMANN, H. J. ALTENBACH, W. SUCROW, *Liq. Cryst.* 11, 667 (1992)
- [50] PH. MARTINOT-LAGARDE, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 66, 61 (1981)
- [51] PH. MARTINOT-LAGARDE, R. DUKE, G. DURAND, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 75, 249 (1981)
- [52] L. A. BERESNEV, V. A. BAIKALOV, L. M. BLINOV, E. P. POZHIDAYEV, G. V. PARVANETSKAS, *Pisma v JETP* 33, 553 (1981)
- [53] N. A. CLARK, S. T. LAGERWALL, *Appl. Phys. Lett.* 36, 899 (1980)
- [54] F. GOUDA, K. SKARP, S. T. LAGERWALL, *Ferroelectrics* 113, 165 (1991)
- [55] PH. MARTINOT-LAGARDE, G. DURAND, *J. Phys.* 42, 269 (1981)
- [56] S. U. VALLERIEN, F. KREMER, H. KAPITZA, R. ZENTEL, *Phys. Lett. A* 138, 219 (1989)
- [57] F. GOUDA, K. SKARP, S. T. LAGERWALL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 209, 99 (1991)

-
- [58] ORSAY GROUP ON LIQUID CRYSTALS, *Solid State Commun.* **9**, 653 (1971)
- [59] I. DAHL, S. T. LAGERWALL, *Ferroelectrics* **58**, 215 (1984)
- [60] A. SAUPE, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7**, 59 (1969)
- [61] C. W. OSEEN, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933)
- [62] H. ZOCHER, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933)
- [63] F. C. FRANK, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958)
- [64] P. SCHILLER, *Wiss. Z. Univ. Halle* **34**, 61 (1985)
- [65] P. SCHILLER, G. PELZL, D. DEMUS, *Liq. Cryst.* **2**, 21 (1987)
- [66] L. D. LANDAU, E. M. LIFSCHITZ: *"Lehrbuch der Theoretischen Physik"*, Bd. VII: *Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, 7. erg. Auflage, Berlin 1991
- [67] F. GOUDA, K. SKARP, G. ANDERSSON, H. KRESSE, S. T. LAGERWALL, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1887 (1989)
- [68] R. B. MEYER, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969)
- [69] D. SCHMIDT, M. SCHADT, W. HELFRICH, *Z. Naturf. A* **27**, 277 (1972)
- [70] M. BRUNET, CL. WILLIAMS, *Ann. Phys.* **3**, 237 (1978)
- [71] C. ESCHER, *Kontakte (Darmstadt)* **1986** (2), 3 (1986)
- [72] C. ESCHER, R. WINGEN, *Adv. Mater.* **4**, 189 (1992)
- [73] T. P. RIEKER, N. A. CLARK, G. S. SMITH, D. S. PARMAR, E. B. SIROTA, C. R. SAFINYA, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987)
- [74] N. A. CLARK, T. P. RIEKER, *Phys. Rev. A* **37**, 1053 (1988)

- [75] T. P. RIEKER, N. A. CLARK, G. S. SMITH, C. R. SAFINYA, *Liq. Cryst.* **6**, 565 (1989)
- [76] Y. OUCHI, J. LEE, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, K. KONDO, T. KITAMURA, A. MUKOH, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L-725 (1989)
- [77] *ibid.*, L-1993 (1989)
- [78] J. S. PATEL, S. LEE, J. W. GOODBY, *Phys. Rev. A* **40**, 2854 (1989)
- [79] G. SRAJER, R. PINDAK, J. PATEL, J. W. GOODBY, *13th International Liquid Crystal Conference*, Book of Abstracts I-106, Vancouver, Canada 1990
- [80] W. J. A. M. HARTMANN, A. M. M. LUYCKX-SMOLDERS, *J. Appl. Phys.* **67**, 1253 (1990)
- [81] F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Proceedings of the 20. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg 1991
- [82] H. R. BRAND, H. PLEINER, *private Mitteilung*
- [83] H. TAKEZOE, Y. OUCHI, K. ISHIKAWA, A. FUKUDA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **139**, 27 (1986)
- [84] A. FUKUDA, Y. OUCHI, H. ARAI, H. TAKANO, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, *Liq. Cryst.* **5**, 1055 (1989)
- [85] J. E. MACLENNAN: *Dissertationsschrift*, University of Colorado, Boulder (Colorado) 1988
- [86] J. E. MACLENNAN, N. A. CLARK, M. A. HANDSCHY, M. R. MEADOWS, *Liq. Cryst.* **7**, 753 (1990)
- [87] J. E. MACLENNAN, M. A. HANDSCHY, N. A. CLARK, *Liq. Cryst.* **7**, 787 (1990)
- [88] Z. ZHUANG, N. A. CLARK, J. E. MACLENNAN, *Liq. Cryst.* **10**, 409 (1991)

-
- [89] L. BERGMANN, C. SCHAEFER: *"Lehrbuch der Experimentalphysik"*, Bd. III: *Optik*, Walter de Gruyter, 7. Auflage, Berlin 1978
- [90] H. DE VRIES, *Acta Crystallogr.* 4, 219 (1951)
- [91] M. BORN: *"Optik"* 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1972
- [92] I. DAHL, S. T. LAGERWALL, K. SKARP, *Phys. Rev. A* 36, 4380 (1987)
- [93] C. ESCHER, T. GEELHAAR, E. BÖHM, *Liq. Cryst.* 3, 469 (1988)
- [94] PH. MARTINOT-LAGARDE, *J. Physique Lett.* 38, L-17 (1977)
- [95] K. MIYASATO, S. ABE, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, E. KUZE, *Jap. J. Appl. Phys. Lett.* 22, L-661 (1983)
- [96] C. B. SAWYER, C. H. TOWER, *Phys. Rev.* 35, 269 (1930)
- [97] H. MENZEL, *Diplomarbeit*, Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal 1986
- [98] F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Liq. Cryst.* 8, 361 (1990)
- [99] J. E. MACLENNAN, N. A. CLARK, M. A. HANDSCHY in: *"Solitons in Liquid Crystals"* (eds.: J. Lam, J. Prost), Springer-Verlag (Reihe: "Partially ordered Systems", Vol. 1), New York 1992
- [100] J. C. JONES, E. P. RAYNES, M. J. TOWLER, J. R. SAMBLES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 199, 277 (1991)
- [101] M. J. TOWLER, J. C. JONES, E. P. RAYNES, *Liq. Cryst.* 11, 365 (1992)
- [102] A. C. DIOGO, A. F. MARTINS in: *"Liquid Crystals of One and Two Dimensional Order"* (eds.: W. Helfrich, G. Heppke), Springer-Verlag, Berlin 1980
- [103] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY: *"Numerical Recipes"*, Nachdruck der 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge 1990

- [104] K. MOHR, S. KÖHLER, K. WORM, G. PELZL, S. DIELE, H. ZASCHKE, D. DEMUS, G. ANDERSSON, I. DAHL, S. T. LAGERWALL, K. SKARP, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 146, 151 (1987)
- [105] ALDRICH-CHEMIE GMBH & CO. KG, *Kataloghandbuch Feinchemikalien 1990-1991*, D-7924 Steinheim
- [106] G. ANDERSSON, I. DAHL, W. KUSZYNSKI, S. T. LAGERWALL, K. SKARP, B. STEBLER, *Ferroelectrics* 84, 285 (1988)
- [107] CH. BAHR, G. HEPPKE, *Phys. Rev. A* 39, 5459 (1989)
- [108] CH. BAHR, G. HEPPKE, *Phys. Rev. A* 41, 4335 (1990)
- [109] CH. BAHR, G. HEPPKE, *Phys. Rev. Lett.* 65, 3297 (1990)
- [110] I. MUSEVIC, B. ZEKS, R. BLINC, *Phys. Rev. Lett.* 48, 192 (1982)
- [111] T. CARLSSON, I. DAHL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 95, 373 (1983)
- [112] G. PELZL, P. SCHILLER, D. DEMUS, *Liq. Cryst.* 2, 131 (1987)
- [113] I. DIERKING, F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, G. PELZL, P. SCHILLER, *Cryst. Res. Technol.* 27, 727 (1992)
- [114] M. JOHNO, A. D. L. CHANDANI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, M. ICHIHASHI, K. FURUKAWA, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 28, L-119 (1989)
- [115] K. ITOH, M. JOHNO, Y. TAKANISHI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 735 (1991)
- [116] M. OH-E, M. ISOGAI, T. KITAMURA, *Liq. Cryst.* 11, 101 (1992)
- [117] P. C. WILLIS, N. A. CLARK, C. R. SAFINYA, *Liq. Cryst.* 11, 581 (1992)
- [118] I. ABDULHALIM, G. MODDEL, N. A. CLARK, *Appl. Phys. Lett.* 60, 551 (1992)

-
- [119] J. W. GOODBY, R. BLINC, N. A. CLARK, S. T. LAGERWALL, M. A. OSIPOV, S. A. PIKIN, T. SAKURAI, K. YOSHINO, B. ZEKS: "*Ferroelectric Liquid Crystals - Principles, Properties and Applications*", Gordon and Breach (Reihe: "Ferroelectricity and Related Phenomena", Vol. 7), Philadelphia 1992
- [120] W. J. A. M. HARTMANN, *Ferroelectrics* **85**, 67 (1988)
- [121] W. J. A. M. HARTMANN, G. VERTOGEN, C. J. GERRITSMAN, H. A. V. SPRANG, A. G. H. VERHULST, *Europhys. Lett.* **10**, 657 (1989)
- [122] W. J. A. M. HARTMANN, G. VERTOGEN, C. J. GERRITSMAN, H. A. V. SPRANG, A. G. H. VERHULST, *Ferroelectrics* **113**, 257 (1991)
- [123] P. C. WILLIS, private Mitteilung
- [124] P. C. WILLIS, B. N. THOMAS, W. J. A. M. HARTMANN, N. A. CLARK, C. R. SAFINYA, *14th International Liquid Crystal Conference*, Poster C-P68, Abstracts Vol. I, 257, Pisa, Italien 1992
- [125] K. H. YANG, T. C. CHIEU, S. OSOFSKY, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 125 (1989)
- [126] M. NAKAGAWA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **174**, 65 (1989)
- [127] A. FUKUDA, Y. OUCHI, H. ARAI, H. TAKANO, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, *Liq. Cryst.* **5**, 1055 (1989)
- [128] V. P. SHIBAEV, M. V. KOSLOVSKY, L. A. BERESNEV, L. M. BLINOV, N. A. PLATE', *Polymer Bulletin* **12**, 299 (1984)
- [129] S. UCHIDA, K. MORITA, K. MIYOSHI, K. HASHIMOTO, I. KAWASAKI, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 93 (1988)
- [130] G. SCHEROWSKY, A. SCHLIWA, J. SPRINGER, K. KÜHNPAST, W. TRAPP, *Liq. Cryst.* **5**, 1281 (1989)

- [131] M. A. PFEIFFER, L. A. BERESNEV, W. HAASE, G. SCHEROWSKY, K. KÜHNPAST, D. JUNGBAUER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **214**, 125 (1992)
- [132] G. SCHEROWSKY, K. KÜHNPAST, J. SPRINGER, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 381 (1991)
- [133] J. BÖMELBURG, G. HEPPKE, J. HOLLIDT, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 483 (1991)
- [134] K. SKARP, G. ANDERSSON, S. T. LAGERWALL, H. KAPITZA, H. POTHS, R. ZENTEL, *Ferroelectrics* **122**, 127 (1991)
- [135] K. KÜHNPAST, J. SPRINGER, G. SCHEROWSKY, F. GIEBELMANN, P. ZUGENMAIER, *Liq. Cryst.*, *im Druck*
- [136] P. DAVIDSSON, A. M. LEVELUT, *Liq. Cryst.* **11**, 469 (1992)
- [137] J. MÜGGE:, *Dissertation*, Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, 1985
- [138] P. ZUGENMAIER, J. MÜGGE in: "*Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*", L. L. Chapoy (Hrsg.), Elsevier, London 1985
- [139] A. D. L. CHANDANI, T. HAGIWARA, Y. SUZUKI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27**, L-729 (1988)
- [140] A. D. L. CHANDANI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, K. TERASHIMA, K. FURUKAWA, A. KISHI, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **28**, L-1261 (1989)
- [141] A. D. L. CHANDANI, E. GORECKA, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **28**, L-1265 (1989)
- [142] P. PIERANSKI, E. GUYON, P. KELLER, *J. Physique* **36**, 1001 (1975)
- [143] A. JÁKLI, L. BATA, Á. BUKA, N. ÉBER, I. JÁNOSSY, *J. Physique Lett.* **46**, 759 (1985)

-
- [144] A. JÁKLI, L. BATA, Á. BUKA, N. ÉBER, *Ferroelectrics* **69**, 153 (1986)
- [145] A. JÁKLI, L. BATA, *Ferroelectrics* **103**, 35 (1990)
- [146] A. JÁKLI, L. BATA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **201**, 115 (1991)
- [147] A. JÁKLI, A. SAUPE, *Liq. Cryst.* **9**, 519 (1991)
- [148] H. R. BRAND, H. PLEINER, *zur Veröffentlichung eingereicht (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.)*
- [149] H. R. BRAND, H. PLEINER, *J. Physique* **45**, 563 (1984)
- [150] H. R. BRAND, H. PLEINER, *J. Physique Lett.* **46**, L-1173 (1985)
- [151] H. R. BRAND, H. PLEINER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **5**, 53 (1987)
- [152] R. D. GUENTHER: *"Modern Optics"*, Wiley, New York 1990
- [153] K. H. YANG, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988)
- [154] M. BORN, E. WOLF: *"Principles of Optics"*, Pergamon Press, New York 1987

10 Anhang

I Interferometrische Zelldickenbestimmung

Eine einfache, ungefüllte Flüssigkristallzelle aus zwei planparallelen Glasplatten (ohne Beschichtungen) mit einem Luftspalt zwischen den Glasplatten, dessen Dicke ("Zelldicke") im μm -Bereich liegt, wirkt aufgrund der Interferenz von Lichtwellen, die an den unterschiedlichen Glas/Luft Grenzflächen reflektiert werden, als *FABRY-PEROT Interferometer*^[89, 91, 152]. Das optische Spektrum dieser Anordnung liefert bei senkrechter Inzidenz Transmissionsmaxima mit

$$n \lambda_{\text{max},j} = 2 d \quad (10.1)$$

(d: Zelldicke; $n = 1, 2, \dots$; $\lambda_{\text{max},j}$: Wellenlänge des n-ten Transmissionsmaximums)

Mit Gl. 10.1 kann aus dem Abstand aufeinanderfolgender Transmissionsmaxima die Zelldicke d bestimmt werden.

Bei der Vermessung von leeren Flüssigkristallzellen muß jedoch beachtet werden, daß diese nicht nur aus den drei optischen Schichten Glas - Luft - Glas bestehen, sondern im vorliegenden Fall eine Abfolge aus sieben optischen Medien (Schichten) aufweisen (s. Abb. 10.1), da die Glasplättchen je mit einer ITO-Elektrode und einer Orientierungsschicht aus Polyimid (PI) versehen sind. Damit durchläuft das Licht mehrere Grenzflächen, an denen jeweils Reflektion und Interferenz stattfindet. Es resultiert ein Interferenzspektrum, dessen Maximalagen von Gl. 10.1 abweichen. YANG^[153] zeigte 1988 durch Anwendung der *Methode der resultierenden Wellen (E^+, E^- -Matrixmethode)*^[152, 154], daß der optische Einfluß der PI- und der ITO-Schichten bei Luftspaltdicken unter $10 \mu\text{m}$ berücksichtigt werden muß.

Zur Berechnung des Interferenzspektrums einer Leerzelle wird jeder optischen Schicht i der Zelle mit der Dicke d_i und dem Brechungsindex n_i eine komplexe Propagationsmatrix T_i zugeordnet, die von der Wellenlänge λ abhängt:

	$\downarrow E_0^+$	$\uparrow E_0^-$	
$i = 0:$	Glas	$n = 1.5$	$d \rightarrow \infty$
<hr/>			
$i = 1:$	ITO	$n = 2.3$	$d = 40 \text{ nm}$
<hr/>			
$i = 2:$	PI	$n = 1.5$	$d = 100 \text{ nm}$
<hr/>			
$i = 3:$	Luft	$n = 1.0$	$d = 2 - 10 \mu\text{m}$
<hr/>			
$i = 4:$	PI	$n = 1.5$	$d = 100 \text{ nm}$
<hr/>			
$i = 5:$	ITO	$n = 2.3$	$d = 40 \text{ nm}$
<hr/>			
$i = 6:$	Glas	$n = 1.5$	$d \rightarrow \infty$
	$\downarrow E_6^+$	$\uparrow E_6^-$	

Abb. 10.1: Schema zur Berechnung des Interferenzspektrums einer ungefüllten FLC-Zelle mit der E^+, E^- -Matrixmethode. Die Zelle wird als eine Abfolge von sieben Schichten ($i = 0 \dots 6$) optisch unterschiedlicher Medien betrachtet. Angaben der Schichtdicken und Brechungsindizes nach YANG^[153]; Erläuterungen s. Text.

$$T_i = \begin{pmatrix} e^{i\delta_i} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta_i} \end{pmatrix} \quad (10.2 \text{ a})$$

mit

$$\delta_i = \frac{4\pi d_i n_i}{\lambda} \quad (10.2 \text{ b})$$

Die Reflexion wird für jede Grenzfläche durch Einführung einer Grenzflächenmatrix I_i berücksichtigt. Für die Grenzfläche zwischen dem i -ten und dem $(i+1)$ -ten optischen Medium ist I_i :

$$I_i = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_i} & \frac{r_i}{t_i} \\ \frac{r_i}{t_i} & \frac{1}{t_i} \end{pmatrix} \quad (10.3 \text{ a})$$

mit

$$r_i = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \quad (10.3 \text{ b})$$

und

$$t_i = \frac{2 n_i}{n_i + n_{i+1}} \quad (10.3 \text{ c})$$

Das von der Spektrometerlampe kommende Licht durchläuft die optischen Schichten der Zelle von $i = 0$ nach $i = 6$. Die Amplitude des elektrischen Feldes der aus der 1. Glasschicht ($i = 0$) in die ITO-Schicht eintretenden Lichtwelle wird mit E_0^+ bezeichnet, die Amplitude der von der ITO-Schicht zurückgeworfenen Lichtwelle mit E_0^- . Beide Amplituden werden als Komponenten eines Vektors \vec{E}_0 :

$$\bar{E}_0 = \begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} \quad (10.4 \text{ a})$$

formuliert. Analog wird für die Feldamplituden am Austrittsende der Zelle

$$\bar{E}_6 = \begin{bmatrix} E_6^+ \\ E_6^- \end{bmatrix} \quad (10.4 \text{ b})$$

angesetzt. Die ein- und austretenden Amplituden sind durch die Gleichung

$$\bar{E}_0 = I_0 \cdot T_1 \cdot I_1 \cdot T_2 \cdot \dots \cdot I_4 \cdot T_5 \cdot \bar{E}_6 \quad (10.5)$$

miteinander verknüpft. Die Matrixmultiplikation ist in der Reihenfolge durchzuführen, in der die optischen Medien von der transmittierten Lichtwelle durchlaufen werden.

Für die folgenden Betrachtungen werden die Feldamplituden am Austrittsende der Zelle als

$$\bar{E}_6 = \begin{bmatrix} E_6^+ \\ E_6^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (10.6)$$

normiert (in der Richtung von E_6^- wird kein Licht eingestrahlt, daher ist $E_6^- = 0$, vgl. Abb. 10.1; E_6^+ kann gleich 1 gesetzt werden, da die Transmission vom Verhältnis der einfallenden und austretenden Amplituden abhängt, s. Gl. 10.7). Wenn die verschiedenen Propagationsmatrizen T_j und Grenzflächenmatrizen I_j mit Hilfe der verschiedenen Schichtdicken und Brechungsindices aufgestellt werden, kann \bar{E}_0 nach Gl. 10.5 berechnet werden. Die Transmission der Zelle ist das Verhältnis der austretenden zur einfallenden Lichtintensität. Die Intensitäten erhält man aus den jeweiligen Feldamplituden durch Multiplikation mit ihren konjugiert komplexen Werten. Mit Gl. 10.6 resultiert:

$$T = \frac{E_6^+ \cdot (E_6^+)^*}{E_0^+ \cdot (E_0^+)^*} = \frac{1}{E_0^+ \cdot (E_0^+)^*} \quad (10.7)$$

Tab. 10.1: Wellenlängen der Transmissionsminima bzw. -maxima berechneter Interferenzspektren bei vorgegebenen Zelldicken d_3 (Luftspaltdicken) mit Brechungsindizes und Schichtdicken der verschiedenen optischen Medien nach Abb. 10.1.

$d_3 = 4.00 \mu\text{m}$		$d_3 = 4.05 \mu\text{m}$		$d_3 = 4.10 \mu\text{m}$	
$\lambda_{\text{min}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{min}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{min}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
402.4	412.2	407.0	417.0	411.6	421.7
421.8	432.7	426.7	437.6	431.5	442.5
443.0	454.8	448.0	459.9	453.0	464.9
466.0	478.8	471.1	483.9	476.2	489.1
490.8	504.4	496.1	509.7	501.3	514.9
517.7	532.1	523.1	537.5	528.4	543.0
547.1	562.9	552.8	568.7	558.6	574.6
580.6	598.6	586.8	> 600	593.0	> 600

Tab. 10.2: Transmissionsminima und -maxima eines gemessenen Interferenzspektrums einer ungefüllten FLC-Zelle.

$d_3 = ?$	
$\lambda_{\text{min}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
409.4	418.4
426.9	437.4
447.9	459.9
470.8	483.2
496.1	509.4
525.1	538.9
556.9	571.5
590.0	608.3

Nach diesem Verfahren wurden die Interferenzspektren (Transmissionsminima und -maxima) von $\lambda = 400$ nm bis 600 nm für Luftspaltdicken von $d_3 = 2$ bis 10 μm in 0.05 μm Schritten berechnet und tabelliert. Zur Zelldickenbestimmung wurde das Transmissionspektrum der Leierzelle aufgenommen. Die gemessenen Wellenlängen der Transmissionsminima und -maxima wurden mit den berechneten Spektren verglichen und ein möglichst ähnliches, tabelliertes Spektrum gesucht, dessen zugrunde gelegte Luftspaltdicke dann der Zelldicke der untersuchten Zelle entspricht.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird an einem Beispiel demonstriert: Tab. 10.1 zeigt die Wellenlängen von Transmissionsminima- und -maxima berechneter Spektren für Luftspaltdicken $d_3 = 4.00$, 4.05 und 4.10 μm . In Tab. 10.2 sind die entsprechenden Werte eines gemessenen Spektrums einer ungefüllten FLC-Zelle aufgeführt. Ein Vergleich mit den Werten in Tab. 10.1 zeigt, daß das gemessene Spektrum sehr genau durch das für eine Luftspaltdicke von $d_3 = 4.05$ μm berechnete Spektrum beschrieben wird. Im Vergleich zu den Spektren bei $d_3 = 4.00$ und 4.10 μm treten bereits erhebliche Abweichungen auf. Die Zelldicke der vermessenen Zelle läßt sich somit mit einer Genauigkeit von ca. 0.05 μm auf 4.05 μm festlegen. Die erzielte Genauigkeit für die Zelldickenbestimmung beträgt ca. 1 - 2% und stimmt mit den Angaben von YANG^[153] überein. Bei Vernachlässigung des optischen Einflusses der ITO und PI Schichten erhält man aus den Werten in Tab. 10.2 mit Gl. 10.1 eine Zelldicke von 4.67 μm , was einen für die hier durchgeführten Untersuchungen nicht mehr tolerierbaren Fehler von ca. 15 % beinhaltet. Der Wert von 4.67 μm liegt sogar außerhalb des Toleranzbereiches der Herstellerangaben ($d_3 = 4.0$ $\mu\text{m} \pm 0.5$ μm).

II Näherungsformel für die effektive Doppelbrechung

Ausgehend von Gl. 3.20b

$$\Delta n_{\text{eff}} = n_o \left(\frac{n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \vartheta_s + n_e^2 \sin^2 \vartheta_s}} - 1 \right)$$

erhält man durch Einführung von $n_e = n_o + \Delta n$:

$$\Delta n_{\text{eff}} = n_o \left(\frac{n_o + \Delta n}{\sqrt{n_o^2 + 2 n_o \Delta n \sin^2 \vartheta_s + (\Delta n)^2 \sin^2 \vartheta_s}} - 1 \right) \quad (10.8)$$

Für übliche Werte von n_o und Δn ist $\Delta n < n_o/10$. Vernachlässigt man daher Summanden mit quadratischen und höheren Potenzen von Δn , so ist näherungsweise:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{eff}} &\approx n_o \left(\frac{n_o + \Delta n}{\sqrt{n_o^2 + 2 n_o \Delta n \sin^2 \vartheta_s}} - 1 \right) \\ &= (n_o + \Delta n) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2 \Delta n}{n_o} \sin^2 \vartheta_s}} - n_o \end{aligned} \quad (10.9)$$

Da

$$\frac{2 \Delta n}{n_o} \sin^2 \vartheta_s \ll 1 \quad (10.10)$$

resultiert mit der Näherung

$$\frac{1}{\sqrt{1+z}} \approx 1 - \frac{1}{2} z \quad (z \ll 1) \quad (10.11)$$

die Gleichung:

$$\begin{aligned}\Delta n_{eff} &= (n_o + \Delta n) \left(1 - \frac{\Delta n}{n_o} \sin^2 \vartheta_s \right) - n_o \\ &= \Delta n - \Delta n \sin^2 \vartheta_s - \frac{(\Delta n)^2}{n_o} \sin^2 \vartheta_s\end{aligned}\tag{10.12}$$

Vernachlässigt man abermals Summanden mit quadratischen Potenzen von Δn , so erhält man die in Kap. 3.1.2 diskutierte Näherungsgleichung 3.28 für die effektive Doppelbrechung:

$$\Delta n_{eff} \approx \Delta n (1 - \sin^2 \vartheta_s) = \Delta n \cos^2 \vartheta_s$$

III Bewegungsgleichungen

Führt man in den Bewegungsgleichungen 4.46 a-f des betrachteten Systems die partiellen Differentiationen anhand der Potentialdichtefunktion Gl. 4.45 aus, so gelangt man zu folgendem Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 -\gamma_{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} &= \alpha (T - T_C) + b \Theta^3 + c \Theta^5 \\
 &+ k_s \frac{\sin 2\Theta \cos^2 \delta}{2d} \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r} + \frac{(\pi - 2|\Phi|)^2}{\xi_c} + \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b} \right] \\
 &- \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] P_0 E \cos \Theta \cos \delta \sin \Phi
 \end{aligned} \tag{10.13 a}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\Phi} \sin^2 \Theta \frac{d\Phi}{dt} &= k_s \frac{\sin^2 \Theta \cos^2 \delta}{2d} \left[\frac{\Phi_0 - \Phi}{\xi_r} + \frac{\pi - 2|\Phi|}{\xi_c} + \frac{\Phi_0 + \Phi}{\xi_b} \right] \\
 &+ \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \left(P_0 E \sin \Theta \cos \delta \cos \Phi + \frac{\epsilon_0 E^2 (\Delta \epsilon_S - \Delta \epsilon_G)}{2} \cos^2 \delta \sin 2\Phi \right)
 \end{aligned} \tag{10.13 b}$$

$$\begin{aligned}
 -\gamma_{\delta} \frac{d\delta}{dt} &= -k_s \frac{\sin^2 \Theta \sin 2\delta}{2d} \left[\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r} + \frac{(\pi - 2|\Phi|)^2}{\xi_c} + \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b} \right] \\
 &+ \left[1 - \frac{\xi_r + \xi_c + \xi_b}{d} \right] \left(P_0 E \cos \Theta \cos \delta \sin \Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \sin 2\delta (\Delta \epsilon_G \cos^2 \Phi + \Delta \epsilon_S \sin^2 \Phi) \right)
 \end{aligned} \tag{10.13 c}$$

$$\gamma_{\xi} \frac{d\xi_r}{dt} = k_s \frac{\sin^2\Theta \cos^2\delta}{2d} \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{\xi_r^2} + \frac{1}{d} \left[P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2\delta (\Delta\epsilon_g \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \right] \quad (10.13 d)$$

$$\gamma_{\xi} \frac{d\xi_c}{dt} = k_s \frac{\sin^2\Theta \cos^2\delta}{2d} \frac{(\pi - |\Phi|)^2}{\xi_c^2} + \frac{1}{d} \left[P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2\delta (\Delta\epsilon_g \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \right] \quad (10.13 e)$$

$$\gamma_{\xi} \frac{d\xi_b}{dt} = k_s \frac{\sin^2\Theta \cos^2\delta}{2d} \frac{(\Phi_0 + \Phi)^2}{\xi_b^2} + \frac{1}{d} \left[P_0 E \sin\Theta \cos\delta \sin\Phi + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \cos^2\delta (\Delta\epsilon_g \cos^2\Phi + \Delta\epsilon_S \sin^2\Phi) \right] \quad (10.13 f)$$

Die Lösungsfunktionen $\Theta(t)$, $\Phi(t)$, $\delta(t)$, $\xi_r(t)$, $\xi_c(t)$ und $\xi_b(t)$ wurden durch numerische Lösung des Differentialgleichungssystems 10.13 a-f für eine bestimmte Anregungsfunktion $E(t)$ erhalten.

Lebenslauf

Name: Frank Rudolf Gießelmann

Geburt: 1. Juli 1963 in Minden/Westfalen

Eltern: Rudolf Gießelmann und Helga Gießelmann, geb. Ahrensmeier

Ausbildung:

- 1969 - 1973: Besuch der Grundschule in Bergkirchen
- 1973 - 1982: Besuch des Immanuel-Kant-Gymnasiums
in Bad Oeynhausen
12. Juni 1982 Abitur
- 1982 - 1988: Studium der Chemie an der
Technischen Universität Clausthal
10. Oktober 1984 Diplomvorprüfung
18. März 1988 Diplomprüfung
- seit 1. 4. 1988: wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Physikalische Chemie der Technischen Universität
Clausthal