

Der photoferroelektrische Effekt verschiedener Chromophore in SmC^* Phasen chiraler thermotroper Flüssigkristalle

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

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Alexander Saipa

aus Hannover

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann

Mitberichter: Prof. Dr. S. Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 2006

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2006

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

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

Leinfelden-Echterdingen, den 16. Januar 2006

Alexander Saipa

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das angenehme Klima bedanken. Herrn Dipl.-Chem. Michael Krüger bin ich im besonderen Maße dankbar für die erheiternden Stunden im gemeinsamen Büro, in denen nicht immer über die Physikalische Chemie diskutiert wurde.

Herrn Denis Bubrin möchte ich dafür danken, daß er in seinem Forschungspraktikum viele interessante und verwertbare Ergebnisse über die Stilbene erzielt hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Gießelmann für die Stellung des äußerst interessanten Themas und die vielen "Privatvorlesungen" im Bereich der Flüssigkristalle. Ganz besonders möchte ich ihm für die Übernahme nach Stuttgart im Rahmen seiner Berufung an das Physikalisch-Chemische Institut der Universität Stuttgart danken. Dadurch wurden mir auch im privaten und vor allem im ehrenamtlichen Bereich viele neue Möglichkeiten in meiner neuen Heimat geboten. Frau Prof. S. Laschat gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats.

Diese Arbeit widme ich ganz besonders
meiner viel zu früh verstorbenen Mutter,
die am Tage meines Diploms meiner Familie
und mir genommen wurde.

Meinem Vater widme ich diese Arbeit ebenso,
denn ohne ihn hätte ich niemals die Kraft gefunden,
nach der schweren Zeit wieder nach vorne zu blicken.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	2
2 Einführung und Grundlagen	4
2.1 Flüssigkristalle	4
2.1.1 Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle	5
2.1.2 Ordnungsphänomene	7
2.2 Symmetrie und elektrische Eigenschaften der SmC*-Phase	10
2.2.1 Chiralität	10
2.2.2 Spontane elektrische Polarisierung und Ferroelektrizität	11
2.3 Photochemische Aspekte	15
2.3.1 Photoisomerisierung	16
2.4 Der photoferroelektrische Effekt	19
3 Intention und Aufbau dieser Arbeit	23
4 Experimentelle Methoden	25
4.1 Probenpräparation	25
4.2 Elektro-optischer Meßplatz	26
4.3 Röntgenkleinwinkelstreuung	28
4.4 Dielektrische Spektroskopie	31
5 Ergebnisse zum photoferroelektrischen Effekt verschiedener Chromophore in SmC*-Phasen	36
5.1 Ausgewählte Wirtsphasen und Dotierstoffe	36
5.2 Azobenzolderivat	42
5.2.1 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	42
5.2.2 Licht- und konzentrationsabhängige Messungen der Ordnungsparameter	44
5.2.3 Kinetische Untersuchungen	47

5.3	Thioindigoderivate	51
5.3.1	Polarisationmikroskopische Untersuchungen	53
5.3.2	Licht- und konzentrationsabhängige Messungen der Ordnungsparameter	56
5.3.3	Kinetische Untersuchungen	59
5.4	Stilbene	67
5.4.1	Einfluß von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Stilbenzusätzen auf die Ordnungsparameter der Wirtsphasen	68
5.4.2	Röntgenographische Untersuchungen	75
5.4.3	Dielektrische Spektroskopie	77
6	Vergleichende Diskussion	85
6.1	Einfluß der Photodotierstoffe auf die Ordnungsparameter P_s und θ und die Stabilität der SmC* Phase	85
6.2	Ergebnisse zur Kinetik der Azobenzol- und Thioindigodotierstoffe	88
6.3	Ergebnisse zur Dynamik der Stilbenmischungen	88
7	Summary	89

Abbildungsverzeichnis

2.1	Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle.	5
2.2	Anisometrische Moleküle, die thermotrope flüssigkristalline Phasen bilden.	6
2.3	Schema der nematischen Phase (N), der smektischen A Phase (SmA) und der smektischen C Phase (SmC).	7
2.4	Aufsicht auf eine Schicht einer hexatischen flüssigkristallinen Phase.	8
2.5	Direktorneigungswinkel θ in der SmC Phase.	9
2.6	Symmetrie der SmC Phase.	11
2.7	Beispiele chiraler Moleküle.	12
2.8	Beispiele chiraler flüssigkristalliner Phasen.	12
2.9	<i>E/Z</i> -Photoisomerisierung von Azobenzol mit den beiden Elektronenübergängen $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$	17
2.10	UV/VIS-Absorptionsspektren von <i>E</i> -Azobenzol und <i>Z</i> -Azobenzol in Cyclohexan	17
2.11	Schematische Darstellung der <i>E/Z</i> -Photoisomerisierung des Thioindigos.	18
2.12	UVVis-Spektrum des Thioindigos in Benzol als Lösungsmittel bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l.	19
2.13	Schema einer photoferroelektrischen Flüssigkristallmischung mit Azobenzolderivaten als Photodotierstoff.	20
2.14	Der photoferroelektrische Effekt.	21
2.15	Lichtinduzierte Änderung der smektischen Schichtkonfiguration von der <i>bookshelf</i> zur <i>chevron</i> Geometrie bei der photochemischen <i>E</i> → <i>Z</i> Isomerisierung im Falle des <i>intrinsischen photoferroelektrischen Effekts</i>	22
4.1	Schematische Darstellung einer Kontaktpräparation.	26
4.2	Schema der Messapparatur zur zeit- und temperaturlösten Tiltwinkel- und Spontanpolarisationsmessung.	27
4.3	Schematischer Aufbau der Kleinwinkelröntgenapparatur.	29
4.4	Diffraktogramm des Cholesterylpalmitats bei Raumtemperatur.	30
4.5	Schematische Darstellung der <i>Softmode</i> als Fluktuation $\delta\theta$ des Direktorneigungswinkels θ	35

5.1	Reduzierte Polarisierung P_0 des Wirt/Gast-Systems W82/A8 in Abhängigkeit vom Molenbruch der beiden Enantiomere (R , S) des chiralen Dotierstoff A8 bei verschiedenen Temperaturen.	40
5.2	Reduzierte Polarisierung P_0 des Wirt/Gast-Systems W82/A8 in Abhängigkeit vom Molenbruch ($0 \leq x \leq 0,2$) der beiden Enantiomere (R , S) des chiralen Dotierstoff A8 bei verschiedenen Temperaturen.	41
5.3	Texturen der SmC* Phase bei 60°C des Kontaktpräparats W82 / (R)-A8 bzw. (R)-A8 / W470.	43
5.4	Molekülgestalten des W470 als E -Isomer mit einer berechneten Länge $L \approx 37 \text{ \AA}$ und als Z -Isomer mit einer "Länge" $L \approx 17 \text{ \AA}$	44
5.5	Temperatur- und lichtabhängige Messungen der spontanen Polarisierung P_s der photoferroelektrischen Mischungen W82 / (R)-A8 / W470 und W82 / (S)-A8 / W470.	45
5.6	Gemessene Direktorneigungswinkel $\theta(T)$ der Mischung W82 / (R)-A8 / W470 im unbelichteten und im belichteten photostationären Zustand . . .	46
5.7	Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisierung P_s an der Probe A3. . . .	48
5.8	Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisierung P_s an der Probe A3 während der thermischen $Z \rightarrow E$ Relaxation aus dem photostationären Zustand. . . .	49
5.9	Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k gegen die inverse Temperatur $\frac{1}{RT}$	50
5.10	Thioindigoderivate Lem386c und Lem487a als E -und Z -Isomere.	52
5.11	Polarisationsmikroskopische Texturuntersuchungen am Kontaktpräparat der Mischungen T1 und T2.	54
5.12	Schematische Darstellung der Mischungsverhältnisse der verschiedenen Substanzen in der Kontaktpräparation W82/A8/Thioindigo.	55
5.13	Temperatur- und lichtabhängige Messungen der spontanen Polarisierung P_s der photoferroelektrischen Mischungen W82 / (R)-A8 / Lem386c und W82 / (S)-A8 / Lem386c.	57
5.14	Gemessene Direktorneigungswinkel $\theta(T)$ der Mischung T1 im unbelichteten und im belichteten photostationären Zustand.	58
5.15	Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisierung P_s am Beispiel der Probe T3.	60
5.16	Spontanpolarisierung der Mischung T3 während der Belichtung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ und verschiedenen Temperaturen.	62
5.17	Spontanpolarisierung der Mischung T4 während der Belichtung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ und bei verschiedenen Temperaturen.	63
5.18	Zeitabhängige Messungen der Spontanpolarisierung an der Probe T4 während der thermischen $Z \rightarrow E$ Reisomerisierung.	64

5.19	Schematische Darstellung der E/Z Photoisomerisierung und Dimerisierung der Thioindigomoleküle zu Z_2	65
5.20	E/Z -Photoisomerisierung des Stilbens.	68
5.21	Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der ferroelektrischen Mischungen Felix 017/100, $FE1$, $FE2$ und $FZ1$	70
5.22	Temperaturabhängige Messungen des Tiltwinkels θ der ferroelektrischen Mischungen Felix 017/100, $FE1$, $FE2$ und $FZ1$	71
5.23	Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der ferroelektrischen Mischungen ZLI 5014-100, ZLE und ZLZ	72
5.24	Temperaturabhängige Messungen des Tiltwinkels θ der ferroelektrischen Mischungen ZLI 5014-100, ZLE und ZLZ	73
5.25	Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s ($T - T_c$) der ferroelektrischen Reinsubstanz DA7 und der Stilbenmischungen DA7- E und DA7- Z	74
5.26	Smektische Schichtdicken als Funktion der relativen Temperatur $T - T_c$ der FLC-Mischung Felix 017/100 und seinen Mischungen mit E - oder Z -Stilben.	75
5.27	Zunahme der smektischen Schichtdicke bei Dotierung des Felix 017/100 mit zunehmender Menge an Z -Stilben.	76
5.28	Stilbenisomere in den smektischen Schichten der SmA^* Phase.	78
5.29	Schematische Darstellung der <i>bookshelf</i> -Anordnung smektischer Schichten in den Meßzellen.	78
5.30	Absorptionsspektren (ϵ'') in Abhängigkeit der Temperatur und der Frequenz der angelegten Wechselspannung für die FLC-Mischungen Felix 017/100, $FE1$ und $FZ1$	79
5.31	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Frequenz der Mischung $FE1$ mit exemplarischer Anpassung nach einer Debye-Relaxation.	80
5.32	Curie-Weiss-Diagramm für Felix 017/100 und die Mischungen $FE1$ und $FZ1$	83

Tabellenverzeichnis

5.1	Chirale Wirtsphasen, die für die Herstellung photoferroelektrischer Flüssigkristallmischungen verwendet wurden.	37
5.2	Photoisomerisierbare Dotierstoffe, die für die Herstellung photoferroelektrischer Flüssigkristallmischungen verwendet wurden.	38
5.3	Berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Relaxationszeiten der thermischen Reiso- merisierung des W470 in den Mischungen A3 und A4	51
5.4	Fitparameter gem. Gl. 4.4 ermittelt für die Mischungen T3 und T4 aus der Anpassung an die kinetischen Daten in Ab. 4.16 (T3) und 4.17 (T4)	65
5.5	Dielektrische Suszeptibilitäten der Mischungen FE1, FZ1 und Felix 017/100	82
5.6	Berechnete Landaukoeffizienten der Mischungen FE1, FZ1 und Felix 017/100	84

Kapitel 1

Zusammenfassung

Es wurden photoferroelektrische Flüssigkristallmischungen unter Verwendung von photoisomerisierbaren 4,4'-substituierten Azobenzol- und Thioindigoderivaten und ferroelektrischen Wirtsphasen hergestellt. Darüberhinaus wurden ferroelektrische Mischungen aus FLC-Wirtsphasen und unsubstituierten *E*- und *Z*-Stilbenen hergestellt.

Für die stationären und zeitaufgelösten Untersuchungen der Spontanpolarisation und des Tiltwinkels in Abhängigkeit von Temperatur und Belichtung wurde eine Apparatur benutzt, die die Temperierung der Proben und Belichtung mit monochromatischem Licht variabler Wellenlänge und Intensität zur Photoisomerisierung der Dotierstoffe erlaubte. Es wurden formale Temperaturaufösungen von ca. 0,25 K erreicht.

Das Azobenzolderivat W470 induzierte stets einen ausgeprägten negativen photoferroelektrischen Effekt mit Modulationen der Spontanpolarisation von bis zu 80% des photostationären Dunkelwertes sowie thermische Relaxationszeiten von bis zu 100 s bei Temperaturen von ca. 5 K unterhalb des SmA*-SmC* Phasenübergangs. Weiterhin wurde in Falle des Azobenzols ein ausgeprägter Charakter zur lichtabhängigen Destabilisierung der SmC* Phase bis hin zu einem lichtinduzierten Phasenübergang in die SmA* Phase beobachtet. Die *E/Z* Isomerisierung der Azobenzole induziert stets einen negativen photoferroelektrischen Effekt, d.h. der Betrag der spontanen Polarisation sinkt, unabhängig vom Vorzeichen der Spontanpolarisation in der Wirtsphase.

Die Thioindigoderivate bewirkten einen differenzierteren photoferroelektrischen Effekt in den untersuchten Wirtsphasen. Es kam zu lichtinduzierten Verschiebungen der Spontanpolarisation von +1 nC/cm² in positiver Richtung, was - je nach Richtung der Spontanpolarisation der Wirtsphase - zu einer Erhöhung oder Erniedrigung im Betrag der Spontanpolarisation führte. Daher kann bei den Thioindigosystemen auch ein positiver photoferroelektrischer Effekt erreicht werden. Darüberhinaus konnte sogar ein stabilisierender Effekt auf die SmC* Phase im Zuge der Belichtung und einer resultierenden Erhöhung der SmC*-SmA* Phasenübergangstemperatur um etwa 1 K beobachtet werden. Lichtinduzierte Phasenübergänge - wie im Falle des Azobenzols - wurden nicht beobachtet, vielmehr kann es bei geeigneter Mischungszusammensetzung zu einer lichtinduzierten Richtungsumkehr der spontanen Polarisation kommen.

Die Zugabe von *E*- bzw. *Z*-Stilbenen bewirkte - ähnlich dem Azobenzolderivat - größere Phasendestabilisierungen durch starke Erniedrigung der SmA*-SmC* Phasentübergangstemperatur bis zu 10 K. Jedoch zeigten hier die *Z*-Isomere einen wesentlich kleineren Effekt als die *E*-Isomere, was auf die Bildung von *Z*-Stilbenzwischen-schichten durch Mikrophasensegregation zurückgeführt werden konnte. Es konnte anhand von Abschätzungen des ersten Landaukoeffizienten gezeigt werden, daß die Zugabe von *Z*-Stilben zu Felix 017/100 die benötigte Energie zum Ändern des Tiltwinkels verringert und somit die Kompressibilität der smektischen Schichten um ca. 14% erhöht, wohingegen die Zugabe von *E*-Stilben deren Kompressibilität um ca. 10% verringert.

Im photostationären Zustand konnte die Lichtabhängigkeit der Spontanpolarisation photoferroelektrischer Mischungen mit Azobenzolderivat als Photodotierstoff durch ein einfaches kinetisches Modell der photochemischen und thermischen *E/Z*-Photoisomerisierung erklärt werden. So konnte gezeigt werden, daß die *E/Z*-Photoisomerisierung des Azobenzolderivates den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den photoferroelektrischen Effekt darstellt

Die photochemische und thermische Isomerisierungsreaktion der Thioindigoderivate konnte auf einen komplizierten mehrstufigen Reaktionsmechanismus mit einer der photochemischen *E/Z*-Isomerisierung nachgelagerten Dimerisierung der *Z*-Isomere zurückgeführt werden. Anhand dieses mehrstufigen Reaktionsmechanismus konnten Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden.

Für die Azobenzol- und Thioindigoderivate konnte gezeigt werden, daß im Fall geringer Lichtintensitäten die lichtinduzierten Änderungen des Tiltwinkels keinen Beitrag zum Mechanismus des photoferroelektrischen Effekts liefern. Wohl konnte aber gezeigt werden, daß die Zugabe der unterschiedlichen Stilbenisomere den Tiltwinkel in der SmC* Phase ungleich stärker beeinflussen und in diesem Fall die Tiltwinkeländerungen eine größere Rolle spielen.

Auf dem Weg zum Design optischer Schalter aufgebaut aus flüssigkristallinen Wirt/Gast-Systemen konnten mit dieser Arbeit viele Vor- aber auch Nachteile der untersuchten Substanzen gefunden und diskutiert werden. Für zukünftige Forschungen sollten die Thioindigoverbindungen eine zentrale Rolle spielen, gerade ihre komplexe Isomerisierungskinetik muß tiefergehend untersucht werden. Auch sollten weitere mögliche Kandidaten, wie Spiropyrane oder Campherderivate, eingehend untersucht werden.

Kapitel 2

Einführung und Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

Als im Jahre 1888 der Botaniker Friedrich Reinitzer erstmals bei der Untersuchung von Cholesterylbenzoat eine flüssigkristalline Phase beobachtete [1], konnte er noch nicht wissen, welch vielfältiges Forschungsgebiet er damit öffnete. Der Begriff "Flüssigkristall" wurde wenig später von Otto Lehmann geprägt [2]. Auch diesem blieb es verschlossen zu sehen, daß sich heutzutage ein ganzer Industriezweig mit der Herstellung von Flüssigkristallen für Anzeigetechniken und andere Anwendungen befaßt.

Was aber bedeutet der Begriff Flüssigkristall, der in sich nicht gegensätzlicher sein könnte [3, 4]? Mit dieser Frage beschäftigen sich die folgenden Kapitel der Einführung.

Die klassisch bekannten Aggregatzustände *gasförmig*, *flüssig* und *kristallin* lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- Der *gasförmige Zustand* wird durch die kinetische Gastheorie beschrieben. In ihm weisen die Teilchen eine regellose Bewegung auf. Am Phasenübergang zu *flüssig* gibt es eine Dichteänderung von bis zu drei Größenordnungen. Es gibt bei moderaten Bedingungen abgesehen von Stößen nur wenig Wechselwirkung der Teilchen untereinander.
- Die *flüssige Phase* ist charakterisiert durch eine fast ebenso dichte Packung wie in der kristallinen Phase, allerdings gibt es keine Orientierungs- oder Positionsfernordnung. Die Teilchen bewegen sich regellos. Flüssige Phasen sind bekanntermaßen fließfähig.
- In der *kristallinen Phase* weisen die Teilchen eine dreidimensionale Positionsfernordnung und gegebenenfalls auch eine Orientierungsfernordnung auf. Es entsteht eine dreidimensionale Struktur. Kristalline Strukturen zeigen anisotrope (richtungsabhängige) Eigenschaften, wie beispielsweise die optische Doppelbrechung.

Als Phase wird nach J. W. Gibbs ein Zustand der Materie definiert, der bezüglich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften vollständig homogen ist [5]. Am Umwandlungspunkt stehen eine oder mehrere Phasen miteinander im Gleichgewicht.

Eine einheitliche Beschreibung von Phasenumwandlungen liefert die Landau-Theorie [6]. Bei Wahl eines geeigneten Ordnungsparameters läßt sich die Freie Energie in eine Potenzreihe dieses Parameters entwickeln. Der oder die Ordnungsparameter sind so zu wählen, daß sie in der ungeordneten Phase exakt null werden.

2.1.1 Thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle

Der *flüssigkristalline Zustand* stellt nun eine Kombination von Eigenschaften der kristallinen Phase und Eigenschaften von Flüssigkeiten dar.

Prinzipiell weisen flüssigkristalline Phasen Fließfähigkeit auf, dennoch zeigen alle Flüssig-

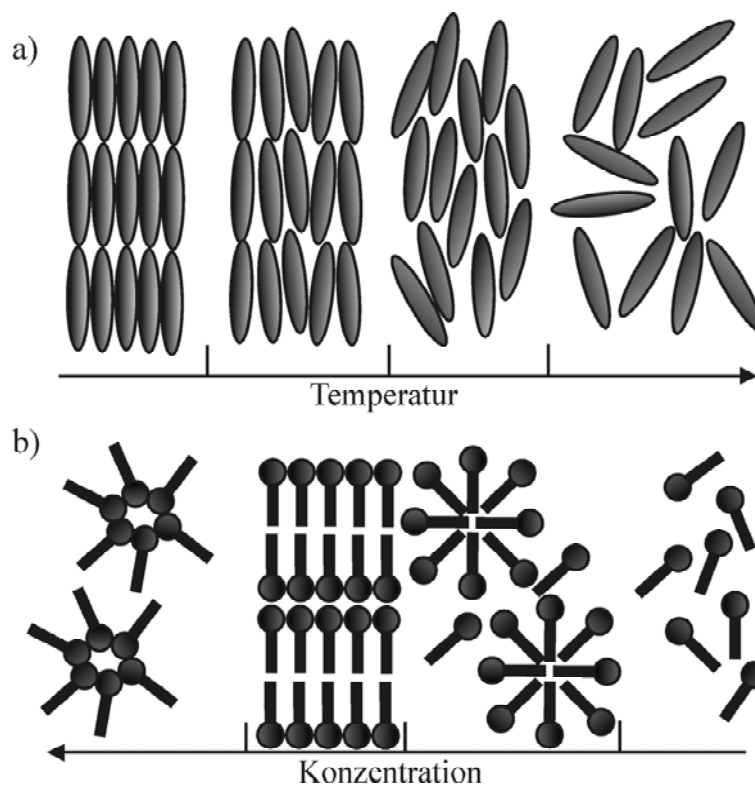


Abb. 2.1: Thermotrope (a) und lyotrope (b) Flüssigkristalle. Thermotrope Flüssigkristalle durchlaufen mit steigender Temperatur die kristalline, eine oder mehrere flüssigkristalline, die flüssige und ggf. die gasförmige Phase. Lyotrope Flüssigkristalle durchlaufen bei Erhöhung der Amphiphilkonzentration die isotrope Lösung, die isotrope Lösung von Kugelmizellen und eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen (lamellar oder hexagonal) bis hin zu inversen Phasen bei hoher Konzentration an Amphiphil.

sigkristalle Orientierungsfernordnung und Positionsfernordnung. Flüssigkristalline Phasen treten immer zwischen der flüssigen und kristallinen Phase auf, was auch durch die Benennung als *Mesophasen* deutlich wird. Wie in der festen kristallinen Phase weisen flüssigkristalline Phasen Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften auf.

Man unterscheidet zwischen zwei großen Klassen, den thermotropen und den lyotropen Flüssigkristallen (siehe Abb. 2.1). Lyotrope flüssigkristalline Phasen bilden sich aus intramolekular chemisch inkompatiblen, amphiphilen Molekülen und einem geeignetem Lösungsmittel. So können sich durch mikroskopische Segregation stäbchen- oder scheibenförmige Aggregate bilden. In Abhängigkeit von der Konzentration können verschiedene flüssigkristalline Phasen durchlaufen werden. Bekannte Beispiele für amphiphile Moleküle sind Salze langkettiger aliphatischer Carbonsäuren (Seifen). Auch in der Natur tauchen viele lyotrope Flüssigkristalle auf. Die DNS durchläuft bei der Zellteilung einen flüssigkristallinen Zustand, ebenso sind die Zellmembranen, die aus Proteinen aufgebaut sind von flüssigkristalliner Natur [7]. Da sich aber diese Arbeit ausschließlich mit thermotropen Flüssigkristallen beschäftigt, wird im folgenden auch nur auf diese genauer eingegangen.

Thermotrope flüssigkristalline Phasen können durch Moleküle (sog. Mesogene) gebildet werden, die eine ausgeprägte Formanisotropie aufweisen, wie zum Beispiel bei einer stäbchen-, scheiben- oder bananenförmigen Molekülgestalt (siehe Abb. 2.2). Heute sind mehr als 50.000 organische Verbindungen bekannt [8], die beim Schmelzen nicht direkt in den isotrop-flüssigen Zustand übergehen, sondern eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen. Das Bauprinzip dieser Mesogene ist recht einfach. Stäbchenförmige (kalamitische) sollten ca. vier- bis sechsmal länger als dick sein, sie müssen einen starren Grundkörper (als Mittelteil) besitzen, etwa wie das Biphenyl, und müssen in der

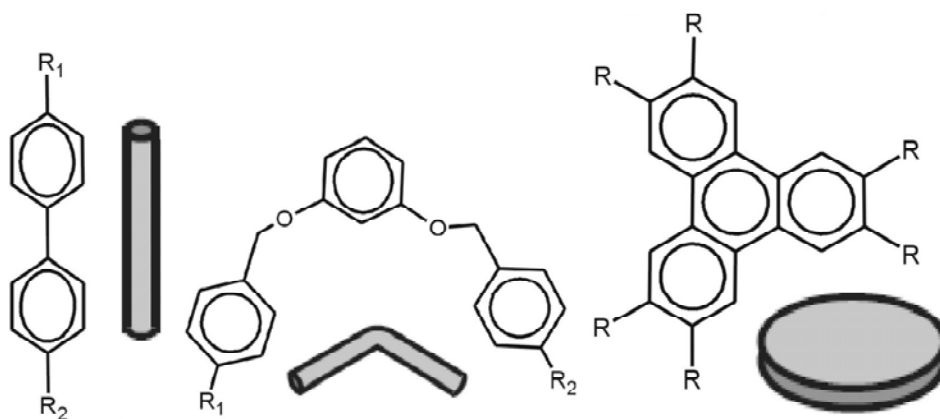


Abb. 2.2: Anisometrische Moleküle, die thermotrope flüssigkristalline Phasen bilden. Links ein Beispiel für kalamitische (stäbchenförmige) Moleküle, mittig ein bananenförmiges Molekül, rechts ein diskotisches (scheibenförmiges) Molekül. Die Reste R können z.B. Alkyl- oder Alkoxyketten mit chiralen Zentren und/oder polaren Gruppen sein.

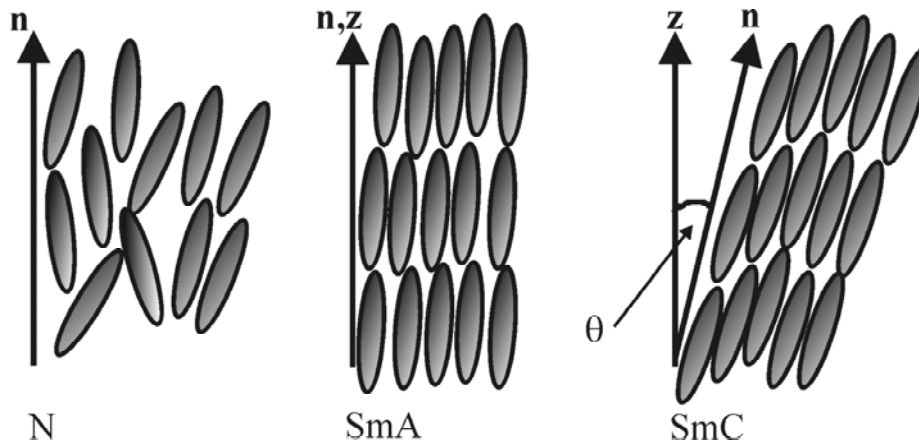


Abb. 2.3: Schema der nematischen Phase (N), der smektischen A Phase (SmA) und der smektischen C Phase (SmC). In der nematischen Phase ordnen sich die Moleküllängsachsen entlang einer Vorzugsrichtung, dem Direktor \mathbf{n} . In der SmA Phase ordnen sich die Moleküle zusätzlich in smektischen Schichten an. Die Schichtnormale \mathbf{z} steht parallel zum Direktor \mathbf{n} . In der SmC Phase ist der Direktor um den Winkel θ gegenüber dem Direktor \mathbf{n} geneigt.

Längsachse mit zumindest einer flexiblen Flügelkette versehen sein, die die Kristallisation erschwert und den Schmelzpunkt herabsetzt. Kalamitische Flüssigkristalle bilden im wesentlichen zwei wichtige Typen von flüssigkristallinen Phasen (siehe Abb. 2.3):

- Die nematische Phase (N) ist gekennzeichnet durch eine Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen. Die Molekülschwerpunkte sind aber einer isotropen Verteilung unterworfen (siehe Kap. 2.1.2) und weisen lediglich eine flüssigkeitsähnliche Positionsnahordnung auf.
- In smektischen Phasen kommt zur Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale Positionsfernordnung (siehe Kap. 2.1.2) hinzu. Entlang einer Raumrichtung tritt eine periodische Dichtemodulation auf. Dies hat zur Folge, daß sich eine (diffuse) Schichtstruktur ausbildet. In den Schichten der sog. fluiden smektischen Phasen sind die Molekülschwerpunkte aber recht regellos verteilt, was einen zu der Betrachtung als "zweidimensionale Flüssigkeit" verleiten kann.

2.1.2 Ordnungsphänomene

Wenn anisometrische Moleküle - in unserem Fall langgestreckte, zigarrenförmige und achi-rale Moleküle - im räumlichen oder zeitlichen Mittel eine Vorzugsrichtung aufweisen, zu der sie sich parallel anordnen, so spricht man von *Orientierungsfernordnung*. Der Mittelwert der Orientierung der Moleküllängsachsen wird durch den sog. Direktor \mathbf{n} beschrieben

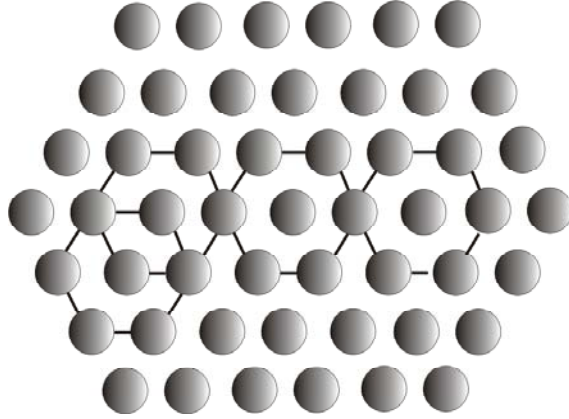


Abb. 2.4: Aufsicht auf eine Schicht einer hexatischen flüssigkristallinen Phase. Die Kreise symbolisieren die Molekülschwerpunkte, sie bilden innerhalb der Schicht Hexagone, deren Orientierung langreichweitig geordnet ist (Bindungsorientierungsfernordnung).

(siehe Abb. 2.3). Die Orientierungsverteilungsfunktion beschreibt die Güte der Orientierungsfernordnung [9]. Der nematische Ordnungsgradparameter S ist definiert als der Wert des ersten nicht-trivialen geraden Koeffizienten in der Entwicklung der Orientierungsverteilungsfunktion nach den Legendre'schen Polynomen. So gibt S den Grad der Parallelordnung als Mittelwert des 2. Legendre'schen Polynoms $P_2(\cos \alpha_i)$ an:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha_i - 1 \rangle, \quad (2.1)$$

wobei α_i den Winkel zwischen den individuellen Moleküllängsachsen und dem Direktor bezeichnet.

In vollständig isotropen Systemen (z.B. gewöhnliche Flüssigkeit) nimmt S den Wert null an, in ideal geordneten Systemen (z.B. perfekter Molekülkristall) den Wert 1. Typischerweise liegen die Werte für S in der nematischen Phase zwischen 0,7 und 0,4 [4] am Klärpunkt als Phasenübergang von nematischer zu isotrop-flüssiger Phase. Durch die Orientierungsfernordnung wird die Phase anisotrop in ihren elektrischen und magnetischen Eigenschaften, was auch Anisotropie in den optischen Eigenschaften zur Folge hat. Daher sind flüssigkristalline Phasen in der Regel doppelbrechend.

Positionsfernordnung entsteht, wenn entlang einer Raumrichtung die Molekülschwerpunkte eindeutig positionskorreliert sind. Thermische Fluktuationen und Fehlstellen führen zum Abbrechen der Positionsfernordnung. In vielen Kristallen besteht eine dreidimensionale Positionsfernordnung, in isotropen Phasen wie flüssig oder gasförmig gibt es hingegen keine Positionsfernordnung; hier ist allenfalls eine Positionsnahordnung zu erkennen. In smektischen Flüssigkristallphasen gibt es eine Positionsfernordnung entlang einer ausgezeichneten Raumrichtung (Schichtnormale \mathbf{z}). Dadurch entsteht die smektische Schichtstruktur, deren Güte durch einen smektischen Ordnungsparameter gemessen wird [4]. In

der smektischen A Phase (SmA) steht die Schichtnormale \mathbf{z} parallel zum Direktor \mathbf{n} . Die smektische C Phase (SmC) ist dadurch charakterisiert, daß der Direktor \mathbf{n} mit einem gewissen Neigungswinkel θ zur Schichtnormalen \mathbf{z} gekippt ist. Es gibt weitere smektische Phasen, in denen die Neigungsrichtung des Direktors von Schicht zu Schicht wechselt, beispielsweise alterniert. Der Direktorneigungswinkel θ ist im allgemeinen abhängig von der Temperatur und kann nach einem empirischen Potenzgesetz der Form:

$$\theta \propto |T - T_c|^\beta, \quad (2.2)$$

beschrieben werden, wobei T_c die SmA-SmC Phasenübergangstemperatur 2. Ordnung ist und der Exponent β üblicherweise Werte zwischen ca. 0,3 bis 0,5 annimmt [10]. Die Moleküle können Platzwechsel sowohl innerhalb sowie auch zwischen benachbarten Schichten vollziehen. Eine Rotation der Moleküle um ihre Längsachse ist - wie in der nematischen Phase - möglich.

Weiterhin sind smektische Phasen mit einer gewissen Ordnung innerhalb der Schichten bekannt, sogenannte "höher geordnete smektische Phasen" (z.B. hexatische smektische Phasen). Bei diesen gibt es zusätzlich eine *Bindungsorientierungsfernordnung*. Betrachtet man eine smektische Schicht in der Aufsicht, ist jedes beliebige Molekül von sechs Nachbarn umgeben und durch eine gedachte Verbindung wird ein Sechseck gebildet (siehe Abb. 2.4). Defekte innerhalb des hexagonalen Gitters führen zu einem Abbrechen der Positionsfernordnung, die Orientierung der Sechsecke bleibt aber sowohl innerhalb als auch zwischen benachbarten Schichten erhalten. Es entsteht eine sogenannte Bindungsorientierungsfernordnung (hexatische Ordnung). Nimmt die Zahl der Defekte zu, verbleibt nur noch eine Positionsnahordnung.

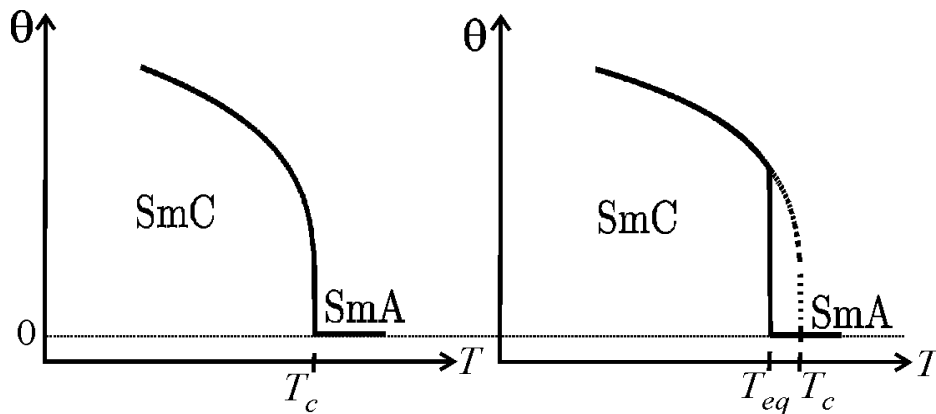


Abb. 2.5: Direktorneigungswinkel θ in der SmC Phase. Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung (links) steigt θ ab dem SmA-SmC Phasenübergang bei $T = T_c$ kontinuierlich an, bei einem Phasenübergang erster Ordnung (rechts) gibt es einen Sprung am Phasenübergang T_{eq} in θ .

2.2 Symmetrie und elektrische Eigenschaften der SmC*-Phase

In smektischen Phasen hat man es - wie aus dem vorherigen Kapitel ersichtlich - durch eine gewisse langreichweitige eindimensionale Positionsordnung der Moleküle mit einer schichtartigen Struktur zu tun. In der SmA Phase steht der Direktor \mathbf{n} parallel zur smektischen Schichtnormalen \mathbf{z} . Beim Phasenübergang zur SmC Phase, die in der Temperatur immer unterhalb einer möglichen SmA Phase liegt, tritt mit dem Kippen der Moleküle ein Direktorneigungswinkel θ zwischen Direktor und Schichtnormale auf (siehe Abb. 2.3). Dieser auch "Tiltwinkel" genannte Winkel θ ist temperaturabhängig und wächst im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung kontinuierlich vom Wert null in der SmA Phase auf typische Werte von $20^\circ - 30^\circ$ in der SmC Phase (siehe Abb. 2.5). Bei einem Phasenübergang erster Ordnung steigt θ am SmA-SmC Phasenübergang sprunghaft an und steigt dann in der SmC Phase weiter an. Betrachtet man die Moleküle als starre Stäbchen, so führt der Tiltwinkel θ zu einer smektischen Schichtdicke d_C der SmC-Phase, die gemäß:

$$d_C = d_A \cdot \cos \theta \quad (2.3)$$

für $\theta > 0$ auf jeden Fall kleiner ist als die smektische Schichtdicke d_A der SmA-Phase. Darüber hinaus sind aber seit einiger Zeit auch Substanzen bekannt, die keine oder nur eine sehr geringe "Schichtschumpfung" in der SmC Phase zeigen ($d_C \approx d_A$), sog. "de-Vries-Substanzen" [11]. In dieser Arbeit wurden ausschließlich flüssigkristalline Substanzen und Mischungen verwendet, die einen regulären Phasenübergang mit Schichtschumpfung aufwiesen.

In der SmA Phase tritt aufgrund $\mathbf{n} \parallel \mathbf{z}$ als Symmetrieelement eine unendlichzählige Drehachse C_∞ parallel zu \mathbf{z} auf. In der SmC Phase ist die Ebene, die durch \mathbf{n} und \mathbf{z} mit dem Direktorneigungswinkel θ aufgespannt wird, eine Spiegelebene σ und wird als Tilt Ebene bezeichnet. Senkrecht zu dieser Neigungsebene findet man eine zweizählige Drehachse C_2 (siehe Abb. 2.6). Die SmC Phase gehört somit der Punktgruppe C_{2h} an.

2.2.1 Chiralität

Bisher wurden nur flüssigkristalline Phasen achiraler Moleküle betrachtet. Weisen nun die mesogenen Moleküle Chiralität auf, kommt es zu drastischen Änderungen in den Phasensymmetrien. Chirale (von gr. Händigkeit) Moleküle sind solche, die sich nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen lassen. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn das Molekül eines oder mehrere Chiralitätszentren aufweist. Chirale Zentren sind Kohlenstoffatome, die vier verschiedene Substituenten tragen (siehe Abb. 2.7a). Es gibt auch eine sogenannte Strukturchiralität. Diese tritt auf, wenn im Molekül durch sterische Einflüsse die Drehbarkeit um eine oder mehrer Bindung nicht frei ist (siehe Abb. 2.7b).

Nach den Nomenklaturregeln von Cahn, Ingold und Prelog [12] werden Bild und Spiegelbild eines chiralen Moleküls als z.B. (*S*)- oder (*R*)-Enantiomer bezeichnet. Eine äquimolare

Mischung zweier Enantiomere bezeichnet man als Racemat. Chirale Flüssigkristallphasen werden üblicherweise mit einem * gekennzeichnet [13]. Durch achirale Moleküle aufgebaute Flüssigkristallphasen können durch äußere Krafteinwirkung (Scheren, Verdrillung) soweit deformiert werden, daß sie helicale (chirale) Überstrukturen bilden und damit als chirale Phase fungieren.

Die chirale nematische Phase (N^*) wird aus historischen Gründen auch als cholesterische (Ch) Phase bezeichnet. In ihr existiert eine kontinuierliche Verdrillung des nematischen Direktorfeldes entlang einer ausgezeichneten Raumrichtung (Abb. 2.8a). Ebenso bilden chirale smektische Phasen, die eine Direktorneigung aufweisen (SmC^* , SmF^* , SmI^*) eine helicale Überstruktur, in der der Direktor \mathbf{n} mit dem Azimuthwinkel Φ auf dem durch Direktor \mathbf{n} , Schichtnormale \mathbf{z} und Direktorneigungswinkel θ aufgespannten Konus von Schicht zu Schicht variiert (vgl. Abb. 2.6).

2.2.2 Spontane elektrische Polarisation und Ferroelektrizität

Eine aus dipolaren Molekülen (z.B. Wasser) aufgebaute isotrope Phase zeigt keine makroskopische elektrische Polarisation. Die molekularen Dipole sind sowohl im zeitlichen als auch im räumlichen Mittel in alle Richtungen gleichverteilt, somit liefert ihre vektorielle

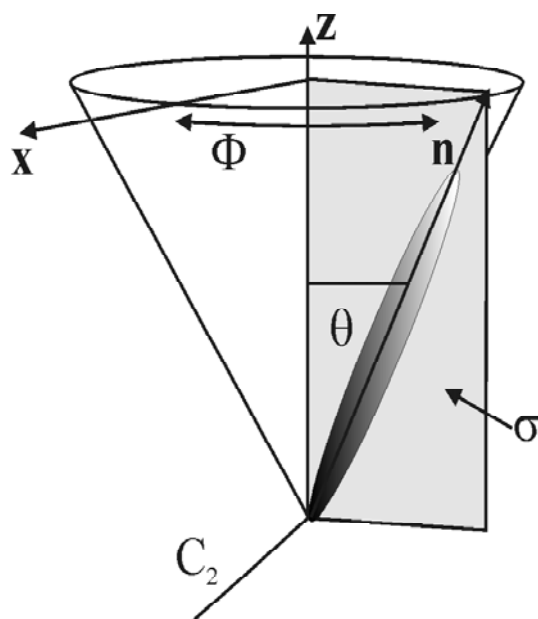


Abb. 2.6: Symmetrie der SmC Phase. Die Schichtnormale \mathbf{z} spannt mit dem Direktor \mathbf{n} eine Spiegelebene σ auf. Der Direktorneigungswinkel θ liegt in dieser Ebene. Senkrecht zu \mathbf{z} und \mathbf{n} steht eine zweizählige Drehachse C_2 . Alle möglichen (getilteten) Orientierungen von \mathbf{n} relativ zu \mathbf{z} bilden einen Konusmantel mit Öffnungswinkel θ . Die tatsächliche Orientierung auf diesem Konusmantel wird durch den Azimuthwinkel Φ spezifiziert.

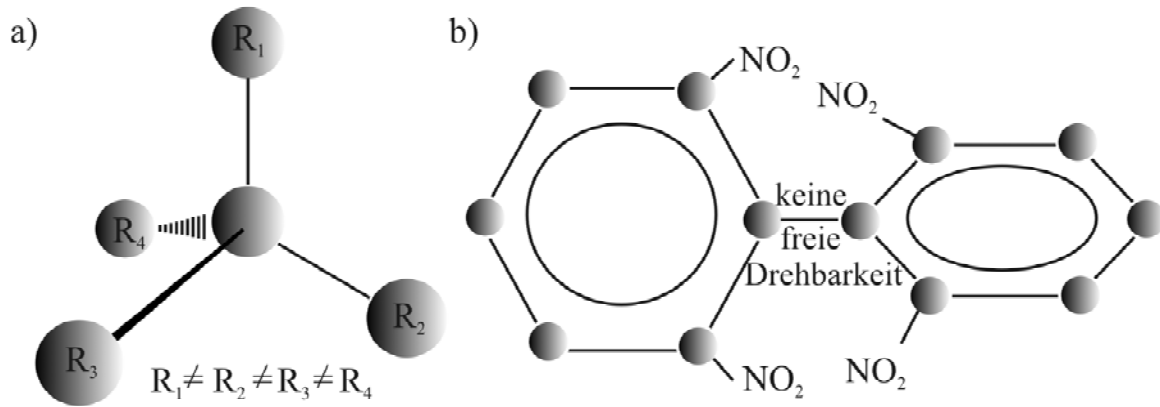


Abb. 2.7: Beispiele chiraler Moleküle. Moleküle sind chiral wenn einerseits ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (a) mit vier verschiedenen Substituenten vorliegt oder andererseits durch die sterische Hinderung voluminöser Substituenten (in diesem Fall Nitrogruppen) die freie Drehbarkeit um eine Bindung eingeschränkt ist (b).

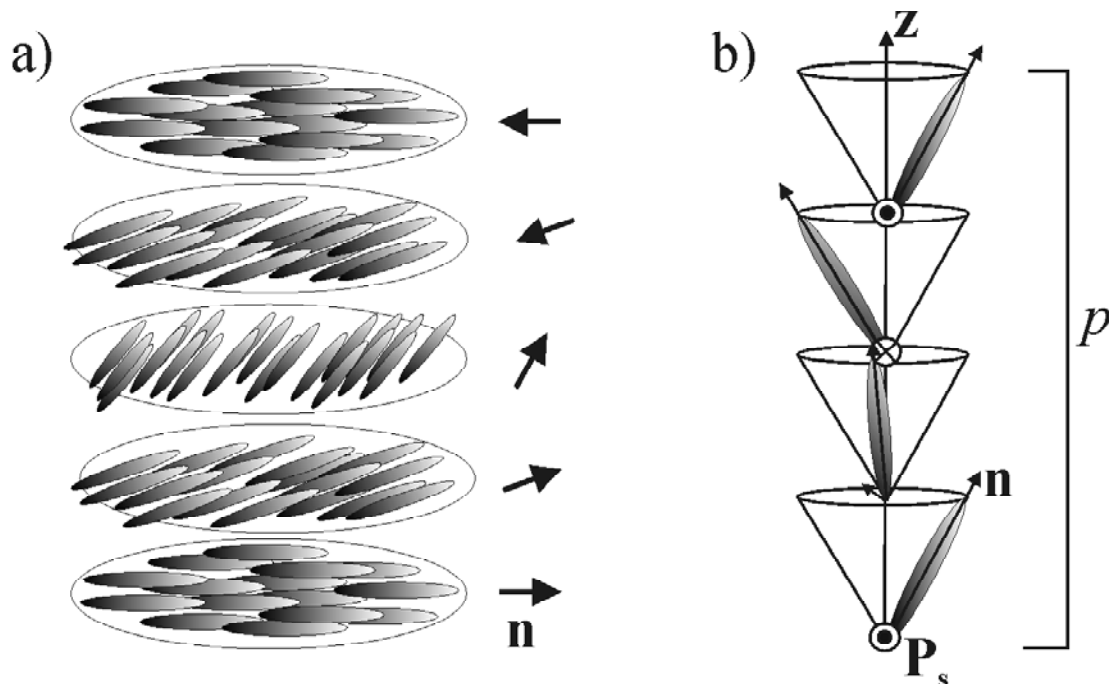


Abb. 2.8: Beispiele chiraler flüssigkristalliner Phasen. In a) ist die chirale nematische - auch cholesterisch genannte - Phase (N^* oder Ch) abgebildet mit der kontinuierlichen Verdrillung des Direktorfeldes. In b) ist die chirale smektische C Phase (SmC^*) abgebildet. Die Neigungsrichtung des Direktors \mathbf{n} präzisiert von Schicht zu Schicht entlang der Schichtnormalen \mathbf{z} ; es entsteht eine helixale Direktorkonfiguration mit der Ganghöhe p . Die spontane elektrische Polarisation P_s wird hierdurch makroskopisch kompensiert.

Summe den Nullvektor. Allerdings ist es möglich, durch ein statisches äußeres elektrisches Feld die Dipole in Richtung des elektrischen Feldes auszurichten. Dies führt zu einer *induzierten* elektrischen (Orientierungs-)Polarisation. Ohne elektrisches Feld relaxieren die Moleküle aus der induzierten Vorzugsrichtung in einer charakteristischen Zeit τ wieder zurück in den Zustand der Gleichverteilung der Dipole. In derartigen Dielektrika konnte noch nie eine spontane Ausrichtung der Dipole beobachtet werden. Stoffe, die über eine spontane elektrische Polarisation P_s verfügen, werden als Pyroelektrika bezeichnet, da der Betrag der Polarisation in der Regel temperaturabhängig (pyro, gr. für "ich brenne") ist. Die lokale Symmetrie der chiralen SmC* Phase ist ggü. der achiralen SmC Phase um die Spiegelebene senkrecht zur C_2 -Achse (vgl. Abb. 2.6) reduziert und es resultiert die Punktgruppe C_2 . Somit wird die zweizählige Drehachse C_2 senkrecht zur durch \mathbf{n} und \mathbf{z} aufgespannten Ebene zur polaren Achse. Entlang dieser Achse kann es zu einer spontanen elektrischen Polarisation $P_s = |\mathbf{P}_s|$ in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes kommen. In der Regel tritt eine solche Spontanpolarisation nicht in Erscheinung, da durch die helicale Direktorkonfiguration in der SmC* Phase (vgl. Abb. 2.8b) der Beitrag einer smektischen Schicht zu Spontanpolarisation durch einen betragsmäßig gleichen, aber entgegengerichteten Beitrag einer anderen nach einer halben Ganghöhe $p/2$ der Helix kompensiert wird. Die helicale Überstruktur läßt sich aber unterdrücken, indem man die Substanz in einer dünnen Schicht zwischen zwei Grenzflächen präpariert, die die Moleküle parallel zur Grenzflächenebene orientieren (*SSFLC*, von engl. surface stabilized ferroelectric liquid crystal). In SSFLC-Zellen stehen die smektischen Schichten senkrecht zu den Grenzflächen. Die Symmetrie der so erzeugten Phase entspricht der lokalen C_2 Symmetrie einer smektischen Schicht. Somit wird die Spontanpolarisation P_s senkrecht zu \mathbf{n} und \mathbf{z} makroskopisch messbar:

$$\mathbf{P}_s \sim \mathbf{z} \times \mathbf{n}. \quad (2.4)$$

Mit der *reduzierten Polarisation* P_0 als *lineare Kopplungskonstante zwischen Direktorneigungswinkel und spontaner Polarisation* folgt:

$$\mathbf{P}_s = P_0 (\mathbf{z} \times \mathbf{n}), \quad (2.5)$$

mit dem Betrag von \mathbf{P}_s

$$P_s = P_0 \sin\theta. \quad (2.6)$$

Eine SmC* Phase unter SSFLC-Bedingungen zeigt ferroelektrisches Verhalten, da im allgemeinen nur genau zwei energetisch gleichwertige Direktorkonfigurationen mit zwei unterschiedlichen Werten des Azimutwinkels Φ die Grenzflächenbedingungen erfüllen. Die Bereiche, in denen eine der beiden Direktorkonfigurationen realisiert ist (ferroelektrische Domänen), weisen senkrecht zur Grenzfläche Spontanpolarisationen mit gleichem Betrag, aber entgegengesetztem Vorzeichen auf. Dies hat zur Folge, das - mit einem elektrischen Wechselfeld - eine Schalten zwischen den Zuständen θ und $-\theta$ möglich ist. Somit ist das ferroelektrische Schalten zwischen den beiden stabilen Zuständen mit $+P_s$ und $-P_s$ realisiert. Die spontane elektrische Polarisation P_s und der Direktorneigungswinkel θ folgen

als die Ordnungsparameter der SmC* Phase - bei Abwesenheit äußerer Felder - in erster Näherung folgender Proportionalität [14]:

$$P_s = \epsilon_0 \chi_0 C \sin \theta \approx \epsilon_0 \chi_0 C \theta \quad (2.7)$$

mit ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums, χ_0 als elektrische Suszeptibilität und C als sogenannte bilineare Kopplungskonstante, die nur für chirale Phasen einen von null verschiedenen Wert annimmt.

Die polare Ordnung in ferroelektrischen Flüssigkristallphasen ist nicht auf eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung wie in den "eentlichen" Ferroelektrika zurückzuführen, sondern es handelt sich um eine eingeschränkte Längsachsenrotation der Moleküle in den geneigten smektischen Phasen. Die Polarisation hängt in erster Näherung ab von der Projektion des Querdipolmoments μ_i eines einzelnen Moleküls auf die C_2 -Achse, von der Teilchenzahl N , dem Volumen V und dem Winkel φ_i , den das Querdipolmoment μ_i und die C_2 -Symmetrieachse einschließen [14]:

$$P_s = \frac{1}{V} \sum_i^N \mu_i \langle \cos \varphi_i \rangle. \quad (2.8)$$

In der chiralen SmA* Phase ist der sog. *elektroklone Effekt* zu beobachten. Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes senkrecht zur Schichtnormalen \mathbf{z} wird eine Direktorneigung θ_{ind} induziert, wobei deren Wert proportional zur angelegten Feldstärke ist. Ebenso wie in der SmC* Phase ist eine Kopplung zwischen Direktorneigung θ_{ind} und resultierender Polarisation $P_{s,ind}$ gegeben.

Induzierte SmC* Phasen werden durch die Zugabe chiraler polarer Dotierstoffe zu achiralen SmC Phasen gebildet. Haben die chiralen Gastmoleküle ein permanentes transversales Dipolmoment, zeigt die induzierte SmC* Phase Ferroelektrizität. Sowohl die spontane Polarisation P_s als auch der Direktorneigungswinkel θ hängen mehr oder minder stark vom Molenbruch x_D chiraler polarer Gastmoleküle ab [15, 16]. Wegen der Kopplung zwischen P_s und θ (vgl. Gl. 2.7) schlugen Stegemeyer et al. die Einführung einer *reduzierten Polarisation* P_0 , die von der Konzentration des chiralen Dotierstoffes abhängt, vor [17]:

$$P_0(x) = \frac{P_s(x_D)}{\sin \theta(x_D)} \approx \frac{P_s(x_D)}{\theta(x_D)}. \quad (2.9)$$

Da in vielen Fällen die chiral induzierte Spontanpolarisation nicht von der Art der Wirtsphase abhängt, wird eine Dotierstoffkonstante, die sog. *Polarisationskraft* δp definiert:

$$\delta p = \left(\frac{\partial P_0(x_D)}{\partial x_D} \right)_{x_D \rightarrow 0} \quad (2.10)$$

bei einer konstanten Temperatur unterhalb des SmA*-SmC* Phasenübergangs. Die Polarisationkraft beschreibt also die Fähigkeit eines chiralen Dotierstoffes, eine spontane

Polarisation zu induzieren. Auf molekularer Ebene rührt die spontane Polarisation vom mittleren transversalen Dipolmoment aller chiraler Gastmoleküle her, so daß in erster Näherung mit einem linearen Anstieg von P_0 mit zunehmenden Molenbruch des Dotierstoffs zu rechnen ist. Mit einer empirischen Gleichung konnten Stegemeyer et al. die reduzierte Polarisation P_0 als Funktion des Molenbruchs x_D des Dotierstoffes beschreiben:

$$P_0(x) = \frac{\delta p \cdot x_D}{1 - b \cdot x_D}, \quad (2.11)$$

wobei b als ein Maß für die Abweichung von der Linearität zwischen P_0 und x bei höheren Konzentrationen zu sehen ist.

2.3 Photochemische Aspekte

Wird bei chemischen Reaktionen die notwendige Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern durch Licht im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich zugeführt, spricht man von photochemischen Reaktionen. Im Gegensatz zu rein thermisch initiierten Reaktionen, die immer im elektronischen Grundzustand ablaufen, finden sich bei photochemischen Reaktionen entlang der Reaktionskoordinate auch ein oder mehrere elektronisch angeregte Zustände. Neben den photochemischen Reaktionen werden auch noch lichtproduzierende Prozesse, wie die Chemolumineszenz betrachtet. Ebenso sind Prozesse, die eher physikalischer Natur sind, wie die Fluoreszenz, die Phosphoreszenz und photovoltaische Prozesse als photochemische Reaktionen zu sehen [18]. Abgrenzend dazu ordnet man Reaktionen, die durch Röntgen- oder γ -Strahlung begünstigt werden, der Radiochemie zu. Photochemische Prozesse gehören in der Natur mit zu den grundlegendsten physikalisch-chemischen Reaktionstypen gerade für die Entstehung des Lebens. Erst die Photosynthese hat den Kreislauf unseres heute bekannten Lebens möglich gemacht. Durch sie besteht der fortwährende Kreisprozeß zwischen Energie, Nahrung und Klima.

Bis weit ins 20. Jahrhundert spielte die *thermische Chemie* im Labor eine viel bedeutendere Rolle als die Photochemie, was auch nicht besonders verwunderlich ist, war doch die Thermodynamik bis zur Entwicklung der Quantenmechanik die wichtigste Grundtheorie in der Chemie. Erst durch Schönberg kam es durch sein heute noch viel beachtetes Buch "Präparative organische Photochemie" aus dem Jahre 1958 [19] zu einer breiten Beachtung der Photochemie. Die Beschäftigung mit photochemischen Prozessen von Silberhalogeniden ist seit dem 18. Jahrhundert als *Photographie* eigenständig etabliert.

Eine gute Einführung in die quantenmechanischen Grundlagen der photochemischen Prozesse ist in [18] gegeben. Im weiteren wird nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Photoisomerisierungen eingegangen.

Die Farbe einer Substanz beruht - in vereinfachter Sicht - auf der Absorption von Licht bei einer bestimmten Wellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Absorption ist mit dem Übergang in einen elektronisch angeregten Zustand verbunden. Stoffe können sowohl in Lösung als auch als Feststoffe oder Gase Licht ab-

sorbieren. Bei den meisten im sichtbaren Bereich absorbierenden Stoffen liegt ein π -Elektronensystem (cyclisch oder linear) vor. Der HOMO-LUMO-Abstand wird in π -Elektronensystem immer kleiner mit zunehmender Ausdehnung, was die Absorptionswellenlänge in den sichtbaren Bereich verschiebt. Substituenten am Chromophor verschieben die Absorptionswellenlänge ebenfalls. Eine *bathochrome* (langwellige) Verschiebung liegt vor bei Elektronendonorsubstituenten. Solche Substituenten werden allgemein als auxochrom bezeichnet. Voluminöse Substituenten können zur Verdrillung (sterische Effekte) des Moleküls führen, was eine Unterbrechung der Konjugation bedeutet. Daraus resultiert eine *hypsochrome* (kurzwellige) Verschiebung. Bathochrome Verschiebungen führen meist zu einer Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten (*hyperchromer* Effekt), hypsochrome Verschiebung führt zu einer Abnahme (*hypochrom*).

2.3.1 Photoisomerisation

E/Z-Isomerisierungen gehören zu den bekanntesten und auch theoretisch wie präparativ am besten untersuchten photochemischen Reaktionen. Häufig handelt es sich um photochrome Farbstoffe, wie beispielsweise Azobenzole, Spiropyrane und auch Thioindigoderivate. Bei der Photochromie handelt es sich um photochemische Reaktionen, bei denen durch Einstrahlung von Photonen der Energie $h\nu_1$ eine Verbindung *A* zu einer Verbindung *B* isomerisiert wird:



Die Verbindung *B* muss wiederum zu *A* photochemisch zurückreagieren können, alternativ kann die Rückreaktion auch auf thermischen Wege erfolgen. Aus Gl. 2.12 ist zu folgern, daß die beiden Substanzen *A* und *B* bei unterschiedlichen Energien $h\nu$ absorbieren. Der mit Abstand am besten untersuchte photochrome Farbstoff ist das Azobenzol (siehe Abb. 2.9). Bereits 1937 berichtete Hartley [20] über die *E* \rightarrow *Z* Photoisomerisierung des Azobenzols. Seither ist das Azobenzol Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen [21, 22, 23]. Das thermodynamisch stabilere *E*-Azobenzol zeigt einen intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 330$ nm und einen schwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 450$ nm (siehe Abb. 2.10), der für die gelbliche Farbe verantwortlich ist. Durch die Isomerisierung zum *Z*-Azobenzol wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hypsochrom zu $\lambda = 280$ nm verschoben. Es gelingt durch Einstrahlung im Bereich beider Banden, die jeweilige Isomerisierung zu erreichen. Im Bereich zwischen $\lambda = 300$ und 370 nm erreicht man - ausgehend vom *E*-Isomer - immer auch eine Anregung der *Z* \rightarrow *E* Rückisomerisierung, so daß nie eine vollständige Umsetzung möglich ist. Oft ist aber das *Z*-Isomer so stabil (abhängig vom Lösungsmittel), daß es chromatographisch abgetrennt werden kann. Die beiden Isomere weisen große Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften auf. Die Konformation wird durch die Änderung der Abstände der para-ständigen Kohlenstoffatome drastisch geändert. Ebenso unterscheiden sich die Dipolmomente, der Brechungsindex wie auch die dielektrische Konstante beider Isomere.

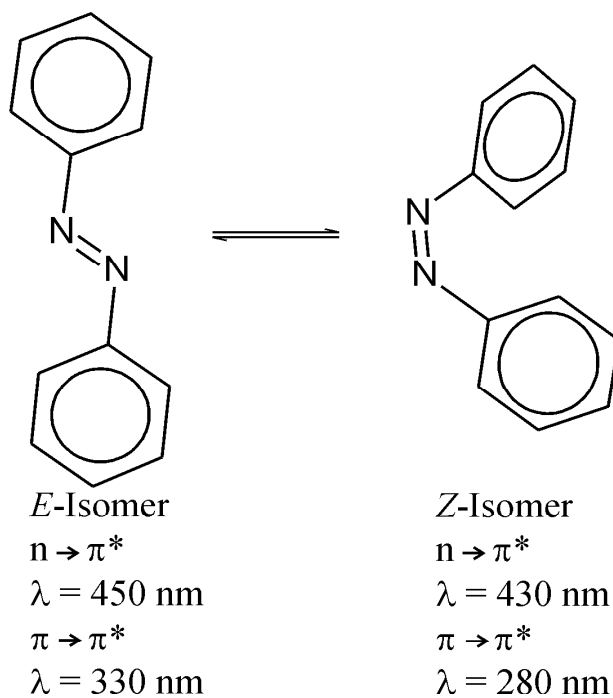


Abb. 2.9: E/Z -Photoisomerisierung von Azobenzol mit den beiden Elektronenübergängen $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$.

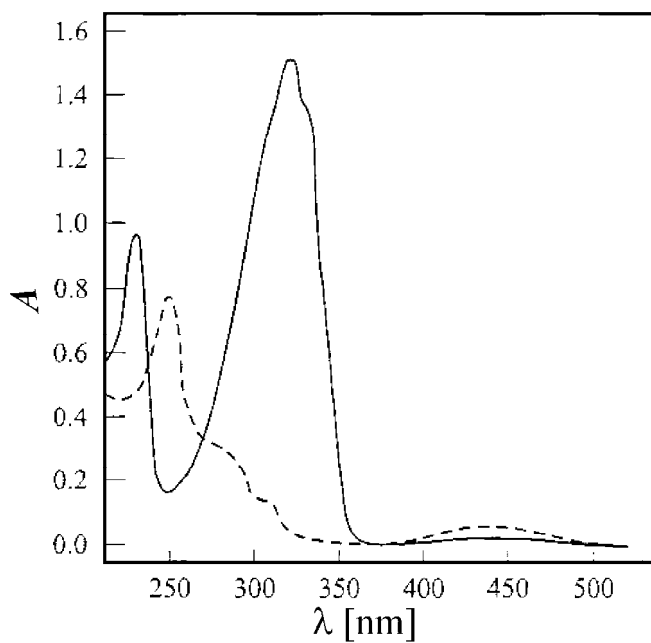


Abb. 2.10: UV/VIS-Absorptionsspektren von E -Azobenzol (durchgezogene Linie) und Z -Azobenzol (gestrichelte Linie) in Cyclohexan (nach [21])

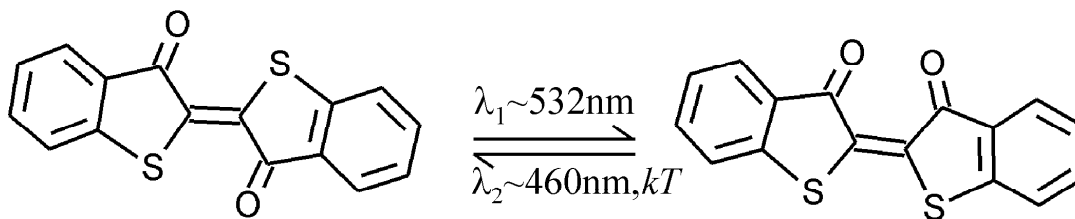


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der E/Z -Photoisomerisierung des Thioindigos. Die $E \rightarrow Z$ Hinreaktion ist nur photochemisch erlaubt, die $Z \rightarrow E$ Rückreaktion ist darüberhinaus auch thermisch möglich.

Trotz vieler Untersuchungen ist der Mechanismus der Isomerisierung immer noch nicht vollständig aufgeklärt. Klar ist, daß die Einstrahlung im Bereich beider diskutierten Übergänge jeweils zu den Singulettzuständen S_1 ($n \rightarrow \pi^*$)- und S_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zuständen führt. Aus diesen gehen jeweils die Triplettzustände T_α und T_β hervor. Aus den aktivierten Zuständen können beide Isomere gebildet werden. Somit ist noch die Gestalt der angeregten Zustände unklar, aus denen ein Wechsel der Konformation hervorgeht. Denkbar sind zwei der thermischen Isomerisierung ähnliche Mechanismen. Zum einen könnte ein Umlagerungsmechanismus durchlaufen werden, bei dem sich ein planarer Zwischenzustand mit einem sp -hybridisierten Stickstoffatom bildet, zum anderen könnte es sich um einen Rotationsmechanismus handeln, bei dem die $N=N$ -Doppelbindung gespalten wird und die Isomerisierung durch die Rotation um die intermediäre Einfachbindung vollzogen wird [24, 25]. In jedem Falle gehorcht die Isomerisierungsreaktion einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Weitere interessante Substanzen mit E/Z -Isomerisierung, die im Verlauf dieser Arbeit benutzt und untersucht werden, sind Thioindigo(derivate) und Stilbene. In Abb. 2.11 ist die E/Z -Photoisomerisierung des Thioindigos schematisch dargestellt. Das E -Thioindigo zeigt bei einer Wellenlänge $\lambda_1 = 532$ nm einen intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (vgl. Abb. 2.12). Durch die Isomerisierung zum Z -Thioindigo wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hypsochrom zu $\lambda = 460$ nm verschoben. Die $Z \rightarrow E$ Rückisomerisierung ist ebenfalls thermisch möglich. Der Photoisomerisierungsmechanismus des Thioindigos ist - genau wie im Falle des sehr viel besser untersuchten Azobenzols - noch nicht geklärt [18].

Sehr interessant ist auch die E/Z -Photoisomerisierung des Stilbens. Für die $E \rightarrow Z$ Isomerisierung findet man bei $\lambda_1 = 297$ nm einen intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang [18], jedoch ist die $Z \rightarrow E$ Rückisomerisierung thermisch verboten und **nur** photochemisch erlaubt bei einer Wellenlänge von $\lambda_2 = 287$ nm.

Auch in der Natur finden sich Beispiele für die E/Z -Isomerisierung. Besonders hervorzuheben ist hier die Isomerisierung des Retinals, wobei Licht in chemische Energie umgewandelt wird und der Sehprozess durch einen komplizierten biochemischen Reaktionszyklus (Erregungskaskade) ermöglicht wird [27].

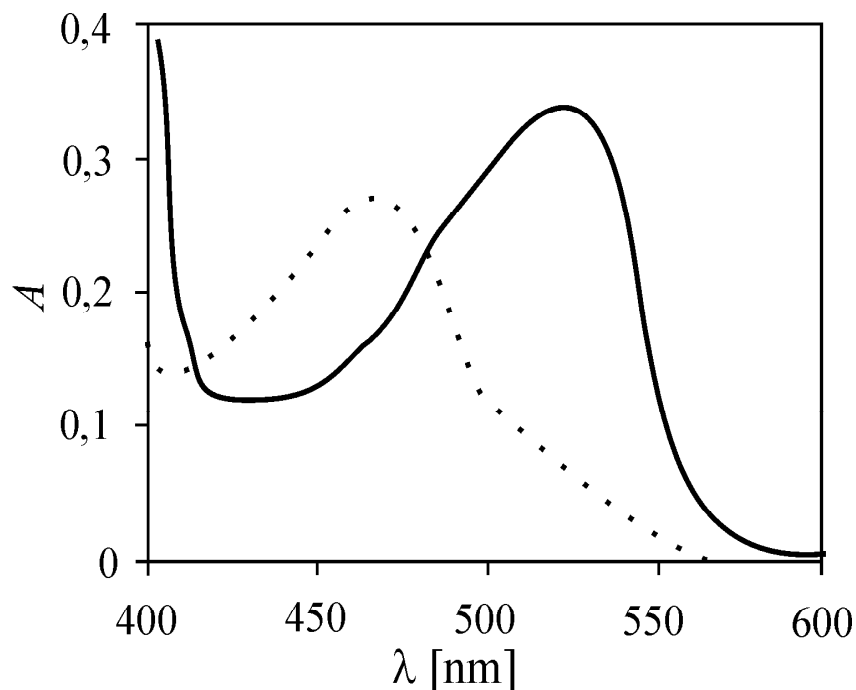


Abb. 2.12: UVVis-Spektrum des Thioindigos in Benzol als Lösungsmittel bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l. Die durchgezogene Linie stellt das Spektrum des *E*-Isomers dar und die gestrichelte Linie das des *Z*-Isomers. Entnommen aus [26]

2.4 Der photoferroelektrische Effekt

Sind ferroelektrische Eigenschaften - wie etwa die spontane elektrische Polarisation - von Ferroelektrika durch die Interaktion mit Licht veränderbar, spricht man von sog. *Photoferroelektrika* [30]. In ferroelektrischen Flüssigkristallen gelang Ikeda et al. erstmals im Jahre 1993 der Nachweis photoferroelektrischen Verhaltens in SmC^* Phasen [31]. Durch Dotieren des Flüssigkristall mit photoresponsiven Azobenzolderivaten erreichten sie eine lichtinduzierte Veränderung ferroelektrischer Eigenschaften. Neben den eingehend untersuchten Azobenzolen [28, 29] sind viele andere Substanzklassen, wie Thioindigo-, Spiropyran- und Campherderivate vorgeschlagen und teils untersucht worden [32, 33, 34]. Neben den Azobenzolen sind heute die Thioindigoderivate als Dotierstoffe vielversprechende Kandidaten [35, 36].

Bei der Zugabe von Azobenzolen, auch chiraler Natur, zur Induktion der chiralen SmC^* Phase, zeigt sich ausschließlich eine Abnahme der spontanen Polarisation bei Belichtung. Dies wird durch die starke Gestaltänderung des Azobenzols bei der $E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung erklärbar (siehe Abb. 2.13). In der Regel wird durch die Photoisomerisierung auch eine starke Verschiebung der SmA^* - SmC^* -Phasenübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen beobachtet, ebenso sind isotherme lichtinduzierte Phasenübergänge $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmA}^*$ oder $\text{SmC}^* \rightarrow \text{isotrop}$ möglich. Auch Entmischungspänomene werden

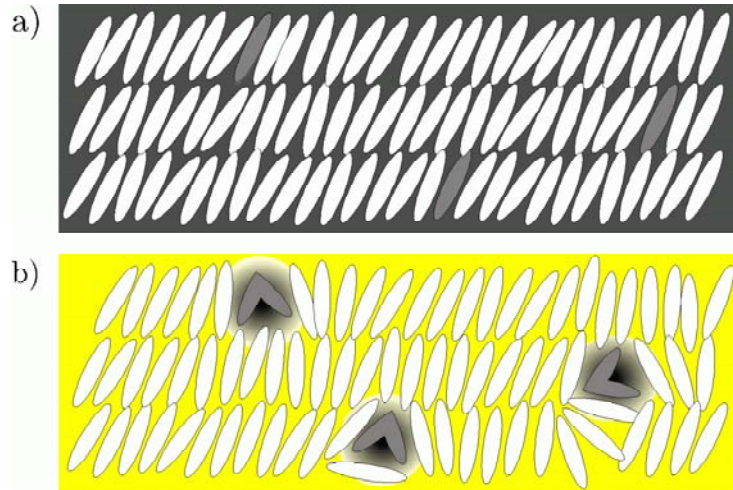


Abb. 2.13: Schema einer photoferroelektrischen Flüssigkristallmischung mit Azobenzolderivaten als Photodotierstoff (dunkle Stäbchen). Die *E*-Isomere passen sich gut in die Struktur der SmC* Phase (a). Bei Belichtung und resultierender Photoisomerisierung zu *Z*-Isomeren (b) stören diese durch die stark gewinkelte Form die flüssigkristalline Ordnung. Aus [28].

beobachtet [37]. Langhoff und Gießelmann haben in ihren Arbeiten zum *photoferroelektrischen Effekt* an FLC-Mischungen mit Azobenzolderivaten [28, 38, 39, 40] zwischen einem *primären* und einem *sekundären photoferroelektrischen Effekt* unterschieden (siehe Abb. 2.14):

- Der *primäre photoferroelektrische Effekt* wird durch eine lichtinduzierte Zusammensetzungsänderung der Mischung auf eine Änderung im Kopplungskoeffizienten C (vgl. Gl. 2.7) zurückgeführt.
- Der *sekundäre Effekt* resultiert aus einer Verschiebung der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur T_c zu einer niedrigeren Temperatur durch den vermehrten Anteil an *Z*-Isomer.

Der Direktorneigungswinkel θ wurde abgesehen vom (sekundären) Effekt der T_c -Verschiebung durch die Belichtung prinzipiell nicht weiter beeinträchtigt. Die dennoch gemessenen kleinen Änderungen in θ konnten auf lokale Erwärmung innerhalb der Probe als Folge der Belichtung zurückgeführt werden [28]. Die Lichtabhängigkeit der spontanen Polarisations P_s folgt einem einfachen kinetischen Modell der photochemischen und thermischen Isomerisierung der Azobenzole (vgl. Kap. 1.3.1).

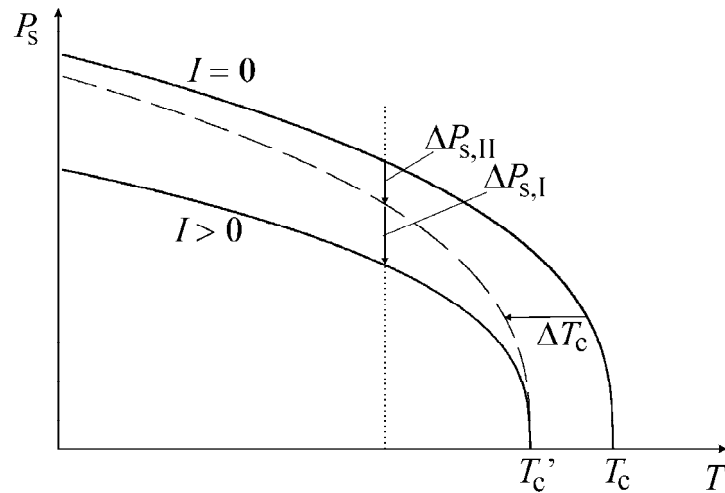


Abb. 2.14: Der photoferroelektrische Effekt. Die spontane Polarisation P_s ändert sich im Fall der belichteten Probe ($I > 0$) ggü. der unbelichteten Probe ($I = 0$). Der gesamte Effekt setzt sich aus einem primären Anteil $\Delta P_{s,I}$ und einem sekundären Anteil $\Delta P_{s,II}$, der aus der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur ($T_c \rightarrow T_c'$) bei Belichtung resultiert, zusammen. Die unterbrochene Kurve zeigt die Verschiebung der Kurve bei $I = 0$ um ΔT_c . Aus [28].

Man kann weiterhin unterscheiden zwischen:

- dem *induzierten photoferroelektrischen Effekt*, der bei Zugabe von photoisomerisierbaren Dotierstoffen auftritt und
- dem *intrinsischen photoferroelektrischen Effekt*, der auftritt, wenn die Flüssigkristallmoleküle selbst photoisomerisierbar sind.

Der intrinsische Effekt - so haben Untersuchungen gezeigt [29] - unterscheidet sich deutlich von dem induzierten Effekt dahingehend, daß sich **beide** Ordnungsparameter P_s und θ sehr stark lichtinduziert ändern. Dies wurde auch von einer irreversiblen Änderung in der smektischen Schichtkonfiguration von der *bookshelf* zur *chevron* Geometrie begleitet (siehe Abb. 2.15). In der *bookshelf* Geometrie stehen die smektischen Schichten nahezu senkrecht in der SSFLC Zelle.

Ausgehend von den ersten Untersuchungen an photoferroelektrischen Flüssigkristallen wurden zahlreiche Versuche unternommen, diese interessanten Eigenschaften einer breiten Anwendung zu öffnen. Derartige Materialien besitzen als optisch und elektrisch adressierbare Lichtmodulatoren ein interessantes Anwendungspotential in der Photonik. Besonders

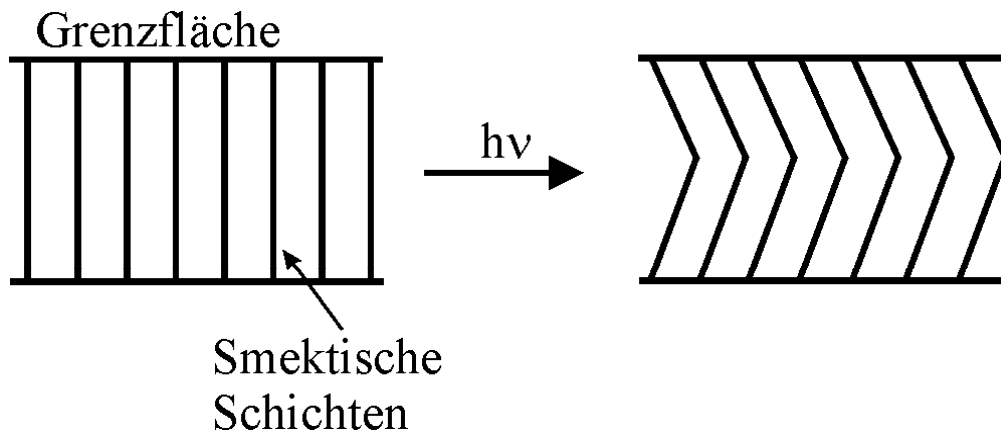


Abb. 2.15: Lichtinduzierte Änderung der smektischen Schichtkonfiguration von der *bookshelf* zur *chevron* Geometrie bei der photochemischen $E \rightarrow Z$ Isomerisierung im Falle des *intrinsischen photoferroelektrischen Effekts*. Die thermische Rückisomerisierung führte nicht wieder zu einer *bookshelf* Konfiguration, erst durch das Anlegen hoher elektrischer Felder kann diese wieder erreicht werden [29].

als *optische Schalter* könnten diese Systeme einen breiten Nutzen in der optischen Datenspeicherung, der Telekommunikation oder der Sensorik finden.

Kapitel 3

Intention und Aufbau dieser Arbeit

Seit im Jahre 1993 Wissenschaftler des Tokyo Institute of Technology erstmals von photosensitiven ferroelektrischen Flüssigkristallen berichtet hatten, sind diese Systeme Gegenstand der Forschung. Solche ferroelektrischen Wirt/Gast-Systeme, in denen durch die Photoisomerisierung gelöster Chromophore die subtile ferroelektrische Ordnung der flüssigkristallinen SmC* Phase gestört wird, stellen interessante Materialien dar, deren elektrischen und optischen Eigenschaften durch die Wechselwirkung mit Licht modulierbar sind. Geringe äußere Störungen (Licht) liefern drastische Änderungen in den makroskopischen Eigenschaften (spontane elektrische Polarisierung etc.) dieser Materialien. Diese Kombination aus elektrischer und optischer Schaltbarkeit macht sie zu interessanten Modellen, deren Anwendbarkeit als "photonische Materialien" gerade im zukunftsreichen Forschungsgebiet der Photonik hohes Potential aufweist.

Die Ursachen und Mechanismen des photoferroelektrischen Effekts in SmC* Wirtphasen mit Azobenzolderivaten als Chromophore wurden in vorangegangenen Arbeiten von Langhoff und Gießelmann eingehend untersucht. Umso unbefriedigender ist es, daß in einer Vielzahl von Arbeiten interessante Kandidaten als Photodotierstoffe genannt wurden, diese aber nie systematisch untersucht und miteinander in ihrer Wirkung verglichen wurden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, unterschiedliche Chromophore auf ihre Anwendbarkeit und Wirkungsweise in photoferroelektrischen Wirt/Gast-Systemen zu untersuchen. An drei verschiedenen Farbstoffen (Azobenzol-, Thioindigo- und Stilbenchromophore) soll der induzierte photoferroelektrische Effekt vergleichend untersucht werden. Im einzelnen sind folgende Aspekte zu bearbeiten:

- Herstellung geeigneter (photo)ferroelektrischer Flüssigkristallmischungen und ihre Auswahl im Hinblick auf eine gute Löslichkeit aller untersuchten Chromophore.
- Untersuchung der Lichtabhängigkeit der Spontanpolarisation $P_s(I)$ und des Direktoreinigungswinkels $\theta(I)$ bei verschiedenen Temperaturen.
- Untersuchung der Kinetik des photoferroelektrischen Effekts verschiedener Chromophore durch zeitaufgelöste Messungen von $P_s(t)$.

- Röntgenographische Untersuchungen zur Klärung des Einflusses verschiedener Isomere auf die flüssigkristalline Ordnung.
- Durchführung dielektrischer Untersuchungen zur Charakterisierung der Polarisationsdynamik in der smektischen Phase.
- Vergleichende Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf Ursachen und Mechanismen des photoferroelektrischen Effekts unterschiedlicher Chromophore.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Probenpräparation

In den teils sehr aufwendigen Voruntersuchungen wurden viele einkomponentige Flüssigkristalle und technische Flüssigkristallmischungen auf ihre Anwendbarkeit als Wirtsphasen für die weitergehenden Untersuchungen des photoferroelektrischen Effekts der verschiedenen Chromophore betrachtet. Sie mussten im Hinblick auf eine gute Orientierbarkeit in den Flüssigkristalltestzellen und auf einen breiten Temperaturbereich der SmC* Phase untersucht werden. Weiterhin musste im Vorfeld sichergestellt werden, daß alle zu verwendenden Farbstoffe sich auch in allen untersuchten Flüssigkristallen gleichermaßen lösen, um die notwendige Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die flüssigkristallinen Wirtsphasen mussten ebenfalls im Hinblick auf eine genügend hohe oder auch teils sehr niedrige spontane elektrische Polarisierung ausgewählt werden. Hierfür wurden auch achirale, flüssigkristalline Substanzen untersucht, bei denen die chiralen Flüssigkristallphasen durch chirale Dotierstoffe induziert werden konnten ($\text{SmC} + * \rightarrow \text{SmC}^*$). Die zu mischenden Substanzen (Flüssigkristall-Wirtsphase mit/ohne chiralem Dotierstoff und Chromophor) wurden in kleinen Probengläschen eingewogen und in der isotropen Schmelze der flüssigkristallinen Wirtsphase durch Rühren innig vermischt. Auf die untersuchten Proben wird jeweils im Kapitel 4 genauer eingegangen. Die Probenpräparation erfolgt in Flüssigkristalltestzellen (E.H.C. Ltd., Tokyo), die aus zwei in einem definierten Abstand (Zelldicke) verklebten Glasplatten bestehen. Diese sind mit transparenten ITO-Elektroden (indiumdotiertes Zinnoxid) mit einer quadratischen Fläche von $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ versehen, um senkrecht zu den Glasplatten ein elektrisches Feld anlegen zu können. Zur Unterdrückung der SmC*-Helix sowie zur Probenorientierung dienen unidirektional geriebene Polyimidschichten. Die verwendeten Zelldicken betragen 2 und $4 \mu\text{m}$. Es wurden auch Testzellen der Chalmers University of Technology, Schweden verwendet, die aber die gleichen Spezifikationen aufwiesen. Die Proben wurden in der Schmelze mittels Kapillarität in die Zellen eingefüllt. Zur Erlangung einer einheitlichen Direktororientierung wurden die Proben vor den Messungen in die isotrope Phase erhitzt und mit langsamen Abkühlraten ($0,25 \text{ K/min}$) und unter Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes von ca. $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ und 105 Hz

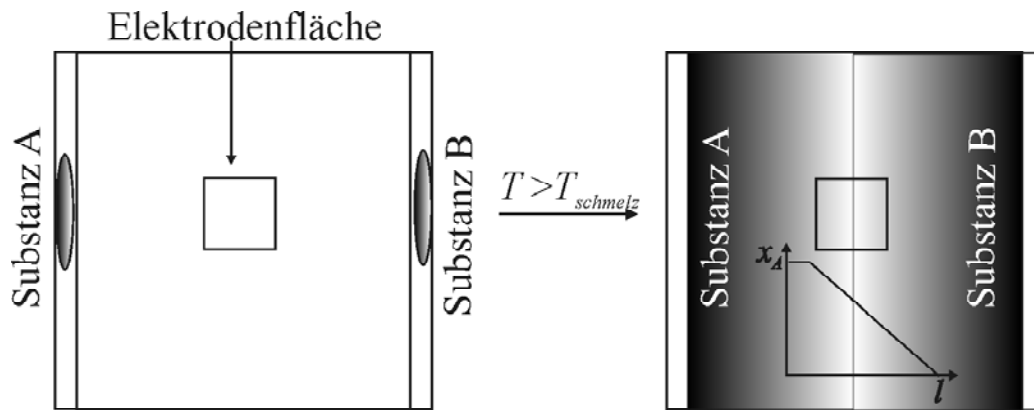


Abb. 4.1: Schematische Darstellung einer Kontaktpräparation. Von beiden Seiten der Flüssigkristalltestzelle werden die beiden Substanzen A und B in der Schmelze nacheinander per Kapillarität bis ca. zur Mitte der Elektrodenfläche eingebracht. Es entsteht eine Kontaktgrenze zwischen den beiden Proben. Infolge Interdiffusion variiert die Zusammensetzung in diesem Bereich stetig von $x_A = 1$ bis $x_B = 1$.

in die SmC* Phase abgekühlt. Durch kurzes und wiederholtes Erhöhen der elektrischen Feldstärke auf ein 10faches ließ sich meistens die Orientierung in der Probe verbessern.

Mithilfe der Polarisationsmikroskopie wurden in Voruntersuchungen an den hergestellten Mischungen in den Testzellen die flüssigkristalline Phasenabfolge und die Phasenübergangstemperaturen mittels der Beobachtung von Texturveränderungen grob beobachtet. Die Polarisationsmikroskopie an Flüssigkristallen ist als Standardmethode in vielen Arbeiten ausführlich beschrieben [41, 42]. Weiterhin wurden anhand von Kontaktpräparaten lichtinduzierte Texturveränderungen bei verschiedenen Zusammensetzungen simultan untersucht. Kontaktpräparate werden durch die Einbringung zweier verschiedener Mischungen mittels Kapillarität von zwei Seiten der Testzelle hergestellt. Die Kontaktpräparation dient der gleichzeitigen Beobachtung verschiedener Mischungsverhältnisse und deren Verhalten an ihrer Kontaktgrenze (siehe Abb. 4.1).

4.2 Elektro-optischer Meßplatz

Für zeitaufgelöste Messung der spontanen elektrischen Polarisation und des Direktorneigungswinkels bei Belichtung oder Temperaturänderung wurde eine Meßapparatur benutzt, die erstmal von Langhoff und Gießelmann entwickelt wurde und ausführlich in [28] beschrieben ist. Schematisch ist ihr Aufbau in Abb. 4.2 dargestellt. Über Umlenkspiegel wurde die Photoisomerisierungsreaktion in der Probe durch eine 150 W Xenon-Hochdrucklampe (Perkin-Elmer) angeregt, deren Licht durch Interferenzfilter verschiedener Wellenlänge monochromatisiert wurde und deren Intensität durch Quarzglas-Neutralfilter abgeschwächt werden konnte (Lichtweg a). Über den Lichtweg b wurde mittels eines

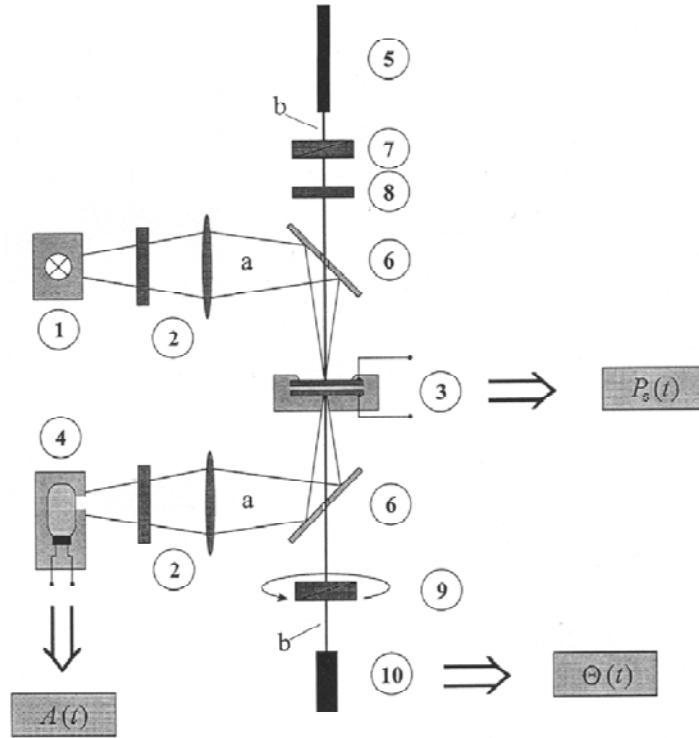


Abb. 4.2: Schema der Messapparatur zur zeit- und temperaturlaufgelösten Tiltwinkel- und Spontanpolarisationsmessung. (1) Xenon-Hochdrucklampe, (2) Filter und Linsen, (3) Probe im Temperierblock, (4) Photomultiplier (ermöglicht ggf. die simultane Messung der Absorption), (5) HeNe-Laser, (6) durchbohrte Spiegel (für Lichtweg (b) des Lasers), (7) Linearpolarisator und (8) $\lambda/4$ -Plättchen zur Zirkularpolarisierung des Laser-Lichts, (9) rot. Analysator, (10) Photodiode, (a) Lichtweg der Xenonlampe. Weiter Erläuterungen siehe Text. Entnommen aus [28].

HeNe-Lasers (Linos Photonics 10 mW, $\lambda = 632,8$ nm) der Direktorneigungswinkel mit einem rotierenden Analysator nach einer modifizierten Methode von Etxebarria et al. [43] ermittelt. Die Transmissionen $\vartheta_1(t)$ und $\vartheta_2(t)$ der beiden ferroelektrischen Schaltzustände mit Tiltwinkel $\pm\theta$ sind unter Belichtung mit monochromatischen, zirkular polarisierten Laserlicht (5) in Abhängigkeit von der Winkelposition ωt eines mit der Kreisfrequenz ω rotierenden Analysators (9) aufgenommen worden. Die zeitabhängigen Transmissionen $\vartheta_i(t)$ ($i = 1, 2$) der beiden Schaltzustände mit den beiden Direktorneigungen $+\theta$ bzw. $-\theta$ ergeben sich zu:

$$\vartheta_1(t) \sim [1 - \sin(2(\omega t + \theta)) \sin \delta] \quad (4.1)$$

$$\vartheta_2(t) \sim [1 - \sin(2(\omega t - \theta)) \sin \delta]. \quad (4.2)$$

Die Phasendifferenz der beiden Kurven beträgt 2θ , woraus der Tiltwinkel θ mit sehr

hoher Genauigkeit ($\pm 0.05^\circ$) bestimmt werden kann. δ ist die Phasendifferenz zwischen außerordentlichem und ordentlichem Strahl:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \Delta x. \quad (4.3)$$

Die Wellenlänge λ ist in diesem Fall die des HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Bei dieser Wellenlänge ist keine Absorption und dadurch Isomerisierung der untersuchten photoisomerisierbaren Dotierstoffe zu befürchten. Δn ist die Doppelbrechung und Δx die Zelldicke der Meßzelle.

Die Bestimmung der Spontanpolarisation ist durch eine Integration des Polarisationsumkehrstroms mithilfe der Dreieckfeld-Methode nach Miyasato et al. [44] erfolgt. Die zum ferroelektrischen Schalten der Probe notwendige elektrische Spannung wurde durch einen Funktionsgenerator (Kontron 8021) erzeugt und durch einen Verstärker (FLC Electronics F10 A) verstärkt und am Oszilloskop registriert. Die Auswertung der Meßwerte erfolgte rechnergestützt durch ein im wesentlichen durch Langhoff [28] entwickeltes Basic-Programm (Hewlett-Packard HP Basic 6.0). Die Probe befand sich in einem flüssigkeitstemperierten Probenhalter, der durch einen Umwälzthermostaten (Julabo HP F25) temperiert wurde. Am Probenhalter befand sich ein PT-100 Temperaturfühler, dessen Meßwerte ebenfalls vom Rechner ausgelesen wurden.

Das Auslesen der P_s - und θ -Werte erfolgte in Zeitintervallen von 15 s. Bei einer gleichzeitigen Aufheiz- oder Abkühlrate von 0,2 K/min folgt formal eine Auflösung der $P_s(T)$ - und $\theta(T)$ -Werte von 0,05 K. Die Spontanpolarisation kann mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,5 \text{ nC/cm}^2$ angegeben werden und die Messung des Tiltwinkels erfolgt mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,1^\circ$ [28].

4.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur Analyse von Kristallstrukturen kann die Beugung von Photonen, Neutronen und Elektronen verwendet werden. Man findet gebeugte Strahlen, die von der Richtung des ungebeugten (einfallenden) Strahls abweichen, wenn die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung vergleichbar mit der Gitterkonstante des zu untersuchenden Materials oder kleiner ist. Nach W. L. Bragg gilt die Reflexionsanalogie, die besagt, daß der einfallende Strahl an den Netzebenen des Kristallgitters reflektiert wird, wobei jede Ebene nur einen geringen Teil der Strahlung zurückwirft. Gebeugte Strahlen finden sich dann nur in den Richtungen, in denen konstruktive Interferenz auftritt. Nach dem Bragg'schen Gesetz gilt:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad (4.4)$$

wobei n die Beugungsordnung, d den entsprechenden Netzebenenabstand und λ die Wellenlänge der Strahlung angeben.

Schon im Jahre 1925 zeigten M. de Broglie und E. Friedel, daß Röntgenstrahlung in beschriebener Weise an flüssigkristallinen Schichten gebeugt wird [45]. In einer SmA Phase bilden die smektischen Schichten die einzige periodische Netzebenenchar. Der Abstand der Netzebenen ist durch die smektische Schichtdicke d definiert. Somit errechnet sich die smektische Schichtdicke d nach Gl. 4.4 zu:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\vartheta}. \quad (4.5)$$

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) wurden mit einem Röntgengenerator Kristalloflex 760 der Firma Siemens bei einer Hochspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 30 mA gearbeitet. Die Kleinwinkelstreuungsmessungen wurden mit einer Kratky-Kompakt-Kamera (A. Paar) mit einem PSD-50m Detektor der Firma Braun, einer Heizung (A. Paar) und einer ASA-Schnittstelle mit Auswertungssoftware für einen PC durchgeführt.

Der erzeugte Röntgenstrahl fällt auf die temperierte Probe und wird dort gem. Gl. 4.4 gestreut. Der von der Probe gestreute Strahl fällt auf den Detektor, der aus einem Zählrohr mit 2049 Messkanälen besteht (vgl. Abb. 4.3). Zur Kalibrierung des Detektors wurde kristallines Cholesterylpalmitat verwendet, dessen d -Werte sehr genau aus den Gitterkonstanten der Elementarzelle berechnet werden können.

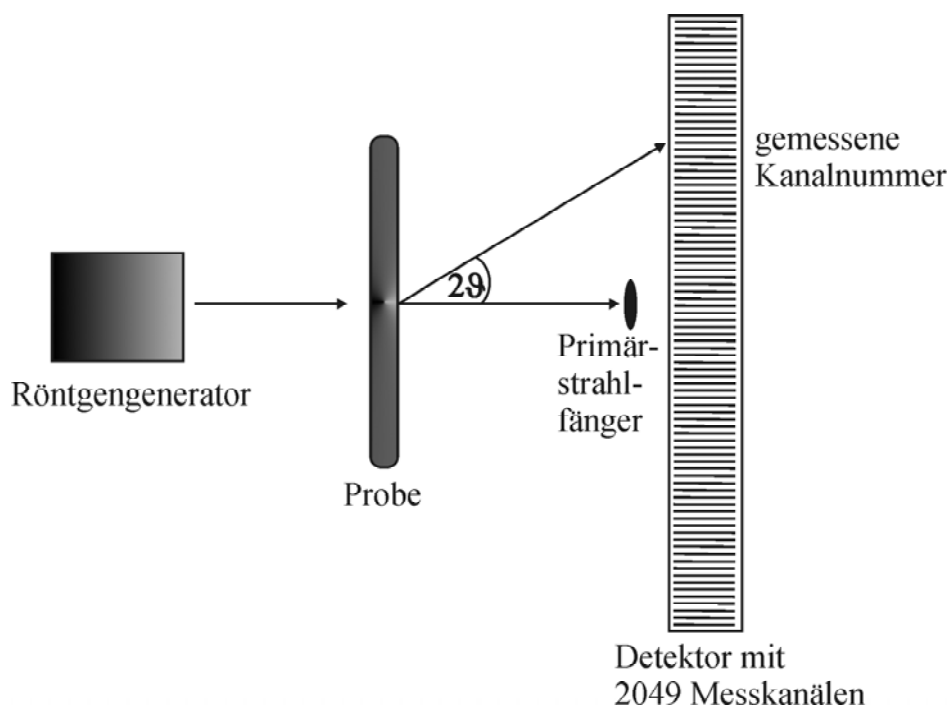


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau der Kleinwinkelröntgenapparatur.

Nach [46] gelten folgende Werte für die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle des Cholesterylpalmitats:

$$\begin{aligned} a &= 10,15 \\ b &= 7,55 \\ c &= 105,5 \\ \beta &= 95,6. \end{aligned}$$

Für das monokline Kristallgitter gilt ferner:

$$d_{hkl}^2 = \frac{1 - \cos^2\beta}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{hl \cos\beta}{ac}}, \quad (4.6)$$

mit h, k, l als den Miller'schen Indizes. In Abb. 4.4 ist ein typisches Diffraktogramm des Cholesterylpalmitats dargestellt. Für die deutlichen Reflexe, die mit den Miller'schen Indizes 002-, 004- und 006 indiziert werden, erhält man für das Cholesterylpalmitat:

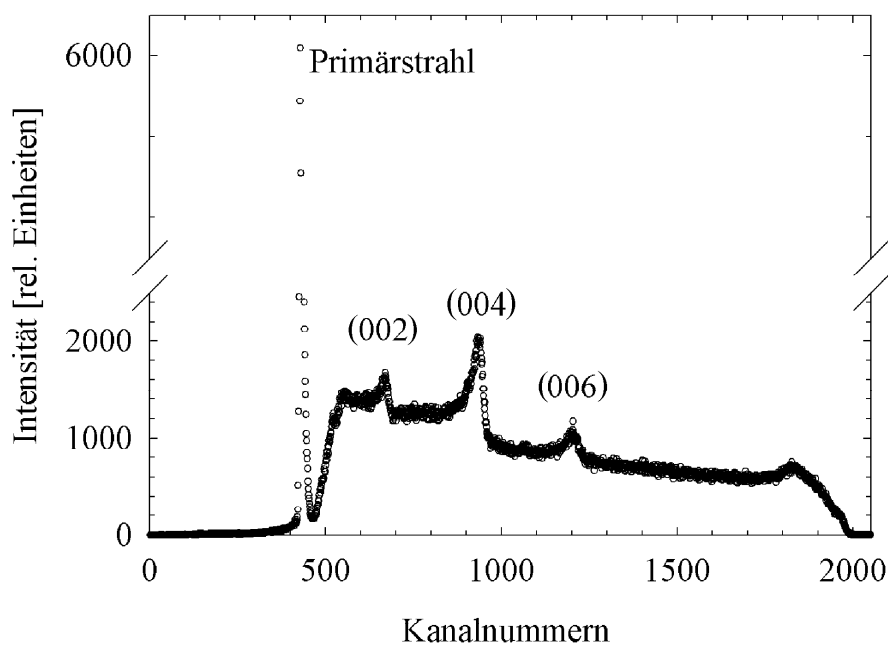


Abb. 4.4: Diffraktogramm des Cholesterylpalmitats bei Raumtemperatur. Anhand der bekannten d -Werte von 52, 49 Å, 26, 25 Å und 17, 50 Å der (002), (004) und (006)-Reflexe wird der Detektor kalibriert durch Umrechnen der Kanalnummern in d -Werte. Erläuterungen siehe Text.

$$\begin{aligned}
d_{002} &= 52,49 \text{ \AA} \\
d_{004} &= 26,25 \text{ \AA} \\
d_{006} &= 17,50 \text{ \AA}.
\end{aligned}$$

Nach Bestimmung der Kanalnummern der "Peakmaxima" können diesen durch eine Kalibrierung bestimmte $\tan\theta$ -Werte zugewiesen werden [47], aus denen sich die d -Werte errechnen lassen.

Bei einem SmA-SmC Phasentübergang zweiter Ordnung schrumpft die Schichtdicke d kontinuierlich - bedingt durch den zunehmenden Direktorneigungswinkel θ in der SmC Phase (vgl. hierzu Abb. 2.5) - von einem nahezu konstantem Wert d_A in der SmA Phase ($\theta = 0$) auf einen minimalen "Sättigungswert" $d_{C,min}$ in der SmC Phase ($\theta(T)$).

4.4 Dielektrische Spektroskopie

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Grundlagen der elektrischen Polarisierung von Dielektrika im Hinblick auf die dielektrische Spektroskopie an Flüssigkristallen geben, denn die in der technischen Anwendung zentral wichtigen elektro-optischen Effekte hängen direkt mit den dielektrischen Eigenschaften zusammen.

Ausgehend von der Kapazität C eines Plattenkondensators

$$C = \frac{Q}{U}, \quad (4.7)$$

mit der elektrischen Ladung Q und der angelegten Spannung U gelangt man zur Feldstärke E des homogenen elektrischen Feldes, das zwischen den Kondensatorplatten herrscht:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (4.8)$$

wobei d den Abstand beider Kondensatorplatten bezeichnet. Zwischen dem angelegten Feld E und der resultierenden dielektrischen Verschiebung D besteht der Zusammenhang:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \quad (4.9)$$

mit der elektrischen Polarisierung:

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \varepsilon_0 \chi E, \quad (4.10)$$

wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum bezeichnet, und ε bzw. χ die frequenzabhängige, dimensionslose Permittivität bzw. Suszeptibilität ist. Sowohl ε als auch χ stellen in isotropen Medien dimensionslose Zahlen dar. In anisotropen Medien müssen sie durch

Tensoren 2. Stufe χ und ϵ ersetzt werden [48]. In uniaxialen Phasen (z.B. N oder SmA) besitzen sie zwei:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

in biaxialen Phasen (SmC) drei unabhängige Komponenten:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}.$$

Man muß in ferroelektrischen Flüssigkristallphasen zwei unterschiedliche Arten von Polarisationsmechanismen (*Moden*) unterscheiden. Zum einen führt die Dynamik einzelner Moleküle zu den *molekularen Moden*, zum anderen führen die *kollektiven Moden*, die durch langreichweitige korrelierte Bewegungen von Molekülen auftreten, zu Fluktuationen von Ensemblemittelwerten wie P_s und θ . Molekulare Moden werden grundsätzlich unterschieden in *Orientierungspolarisation*, hervorgerufen durch die feldinduzierte Orientierung permanenter Dipole und *Verschiebungspolarisation*, die eine Folge feldinduzierter Ladungsverschiebungen ist. Man unterscheidet hier wiederum in *Elektronen-, Atom- und Ionenpolarisation*.

Legt man an eine Meßzelle (Plattenkondensator) eine elektrische Wechselspannung mit hinreichend kleiner Frequenz, kann die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s , die bei Anlegen einer Gleichspannung gemessen wird, ebenfalls beobachtet werden. Bei Erhöhung der Frequenz fällt aber an einem gewissen Punkt die langsamste Mode aus, da sie der Richtungsänderung des äußeren Feldes nicht mehr folgen kann. Die dielektrische Konstante vermindert sich um einen gewissen Betrag gegenüber der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s . Nun weisen die induzierte Polarisation und das äußere Erregerfeld eine Phasenverschiebung auf, was zu einer Energiedissipation des Systems nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem [49] führt. Vereinfacht bedeutet das, daß ein in einem äußeren Wechselfeld fluktuierender Dipol ebenso eine Wechselspannung induziert, wie dem äußeren Feld Energie entzogen (dissipiert) wird, bei erzwungener Bewegung des Dipols.

Die Phasendifferenz zwischen äußerem Erregerfeld und der induzierten Polarisation läßt sich durch die Einführung der komplexen dielektrischen Konstante beschreiben:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''. \quad (4.12)$$

Bei der Absorptionsfrequenz f_{max} , bei der die Energieabsorption maximal wird, ist der Imaginärteil ϵ'' maximal und wird deshalb auch als *dielektrische Absorption* oder *dielektrischer Verlust* bezeichnet.

Wie vorangehend schon erwähnt, sind alle Moden frequenzabhängig und daher wird die dielektrische Konstante auch als Funktion der Frequenz des angelegten äußeren Wechselfeldes gemessen. Die zeitliche Änderung der komplexen Polarisation \tilde{P} mit dem elektrischen Wechselfeld \tilde{E} kann nach Debye [52] folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{d\tilde{P}}{dt} = \frac{1}{\tau} (\tilde{P} - \chi \tilde{E}), \text{ mit} \quad (4.13)$$

$$\tilde{P} = P_0 \cdot e^{-i\omega t + \delta}. \quad (4.14)$$

Einsetzen von Gl. 4.14 in Gl. 4.13 und Differenzieren führt zu:

$$-i\omega \tilde{P} = \frac{1}{\tau} (\tilde{P} - \chi \tilde{E}), \quad (4.15)$$

woraus durch Umstellung und Trennung der Variablen für \tilde{P} erhalten wird:

$$\tilde{P} = \frac{\chi}{1 + i\omega\tau} \tilde{E}. \quad (4.16)$$

Mit $\chi^* = \frac{\tilde{P}}{\tilde{E}}$ erhält man die komplexe Suszeptibilität χ^* , die sich in Real- und Imaginärteil separieren läßt:

$$\chi^* = \chi \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) = \chi \left(\frac{1 - i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right) = \frac{\chi}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\chi\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.17)$$

wobei $\frac{\chi}{1 + \omega^2\tau^2}$ dem Realteil χ' und $i \frac{\chi\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$ dem Imaginärteil χ'' entsprechen. Entsprechend erhält man aus (4.10) für die komplexe Permittivität ε^* :

$$\varepsilon' = 1 + \chi', \quad (4.18)$$

$$\varepsilon'' = \chi'', \quad (4.19)$$

und damit für deren frequenzabhängige Real- und Imaginäranteile:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (4.20)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.21)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.22)$$

mit $\Delta\varepsilon$ als dielektrisches Inkrement oder eben der dielektrischen Suszeptibilität $\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$ einer Mode.

Diese als Debye-Relaxation [52] bezeichnete Relaxation stellt den häufigsten und einfachsten Fall dar. Cole und Cole schlugen einen symmetrischen Verbreiterungsparameter ζ vor [53]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\zeta}, \quad (4.23)$$

der im Falle einer asymmetrischen Verbreiterung nach Cole und Davidson durch einen asymmetrischen Verbreiterungsparameter β ersetzt wird [54]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta}. \quad (4.24)$$

Die Havriliak-Negami-Relaxation [55] sieht eine Kombination beider Relaxationsmodelle vor:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau)^\zeta\right]^\beta}. \quad (4.25)$$

Die mittels dielektrischer Spektroskopie an Flüssigkristallen untersuchten Moden sind im betrachteten Frequenzbereich von etwa 10^0 bis 10^7 Hz auf die Orientierungspolarisation zurückzuführen. Im wesentlichen handelt es sich um eine Rotation um die kurze Molekülachse und eine Präzession um die Richtung des Direktors \mathbf{n} mit verschiedenen Absorptionsfrequenzen. In der SmA*-Phase tritt eine zusätzliche kollektive Mode auf, die als *Softmode* bezeichnet wird. In der SmC* Phase wird noch eine weitere kollektive Mode, die *Goldstonemode*, beobachtet (vgl. Abb. 4.5)¹.

Die Softmode - auch als Amplituden Mode bezeichnet - ist schon seit 1960 von ferroelektrischen Kristallen [57] her bekannt. In der SmA* Phase, in der eigentlich $\theta = 0$ gilt, kommt es durch die thermische Molekularbewegung nicht nur zu individuellen sondern auch zu kollektiven Bewegungen der Moleküle, was zu einem lokalen Auftreten einer Direktorneigung führt. Aus Gl. 2.7 folgt in erster Näherung eine Proportionalität zwischen Direktorneigungswinkel θ und spontaner elektrischer Polarisation P_s . Daher führt eine Fluktuation $\delta\theta$ auch zu einer Fluktuation δP_s im Betrag der spontanen elektrischen Polarisation. In einem engen Temperaturbereich um den SmA*-SmC* Phasenübergang erreicht die Softmode ein dielektrisches Inkrement $\Delta\varepsilon$ der Größenordnung 10 bei typischen Relaxationsfrequenzen im 10 kHz Bereich. Die Modulation des Azimutwinkels Φ - als Goldstonemode oder Phasen Mode bezeichnet - kann in helicalen Phasen Größenordnungen von 10^3 in $\Delta\varepsilon$ zeigen. Prinzipiell beschreibt die Goldstonemode in einer (unendlich ausgedehnten) helicalen SmC* Phase eine Verschiebung der gesamten Helix entlang ihrer Ausbreitungsrichtung, was keinen Energiebedarf benötigt.

Die Probenpräparation erfolgte wie in Kap 3.1 beschrieben in E.H.C.-Zellen mit einer Zelldicke von $4 \mu\text{m}$ und einer Elektrodenfläche von $4 \times 4 \text{ mm}$. Der ohmsche Widerstand beträgt in diesen Zellen weniger als 20Ω . Die Temperierung der Probe erfolgte im System

¹In achiralen SmA und SmC Phasen sind diese kollektiven Direktomoden ebenfalls vorhanden, was durch Lichtstreuungsexperimente [56] gezeigt werden kann. Der Nachweis mithilfe der dielektrischen Spektroskopie ist aber aufgrund des Fehlens einer spontanen Polarisation verwehrt.

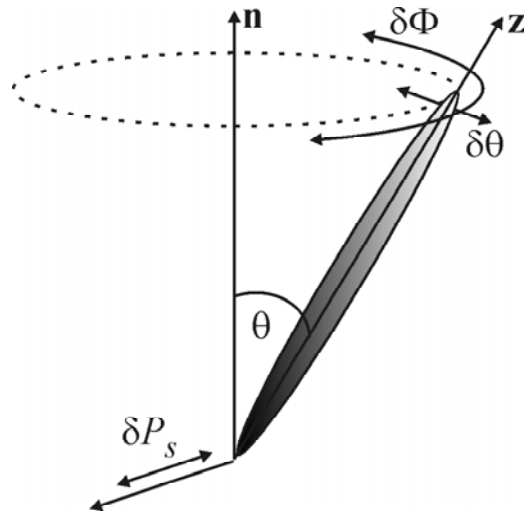


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der *Softmode* als Fluktuation $\delta\theta$ des Direktorneigungswinkels θ und die Fluktuation $\delta\Phi$ des geneigten Moleküls um den durch die Schichtnormale \mathbf{z} mit dem Winkel θ um den Direktor \mathbf{n} aufgespannten Konusmantel als *Goldstonemode*.

Novotherm der Firma Novocontrol. Diese wurde mit der Meßbrücke HP 4192A (Hewlett-Packard) verbunden, welche eine sinusförmige Wechselspannung zwischen 5 Hz und 13 MHz einer einstellbaren Amplitude von 5 mV bis 1,1 V erzeugte. Zu dem Wechselfeld konnte eine zusätzliche Gleichspannung (BIAS) von -35 bis $+35$ V angelegt werden. Gemessen wurden die Admittanz und die Kapazität der Probe, sowie die Phasenverschiebung φ zwischen elektrischem Strom und der Spannung. Daraus konnten der Realteil ε' und der Imaginärteil ε'' der Probe bestimmt werden. Temperaturabhängig wurden die Messungen mithilfe des WinDETA Programms (Novocontrol) durchgeführt. Mit dem Programm WinFit (Novocontrol) konnten die erhaltenen Messungen z.B. nach Gl. 4.25 analysiert werden.

Kapitel 5

Ergebnisse zum photoferroelektrischen Effekt verschiedener Chromophore in SmC*-Phasen

5.1 Ausgewählte Wirtsphasen und Dotierstoffe

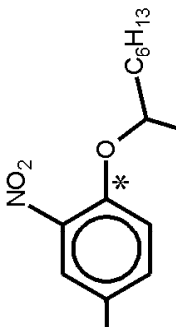
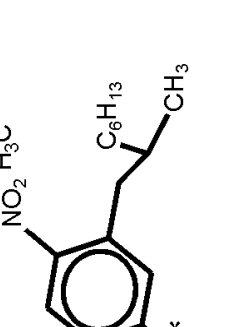
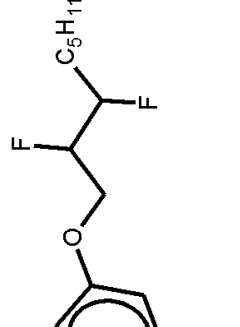
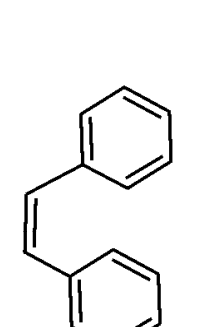
Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt, mussten umfassende Vorarbeiten getätigt werden, um geeignete flüssigkristalline Wirtsphasen und photoisomerisierbare Dotierstoffe auszuwählen. Da in den Arbeiten von Langhoff und Giebelmann [28, 38, 39, 40] zum induzierten photoferroelektrischen Effekt mit Azobenzolchromophoren überwiegend technische Flüssigkristallmischungen als Wirtsphasen benutzt wurden, die in der Regel mehr als 10 verschiedene Komponenten aufweisen, sollten in dieser Arbeit an erster Stelle auch flüssigkristalline Reinkomponenten zum Einsatz kommen. Obwohl eine Vielzahl von ferroelektrischen Flüssigkristallen bekannt, erschwerten oftmals schlechte Orientierbarkeit in den Zellen, starke Ausprägung von Defekten oder einfach die geringe Löslichkeit der photoisomerisierbaren Dotierstoffe diese Suche. Daher mußte in einigen Untersuchungen wieder auf technische FLC-Mischungen zurückgegriffen werden. Die verwendeten Wirtsphasen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Tabelle 4.2 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten photoisomerisierbaren Farbstoffe. Die Phasensequenzen der Substanzen W82, A8 und DA7 sind aus [58] entnommen. Die Phasensequenz des Felix 017/100 stammt aus [59] und für ZLI 5014-100 aus [60]

Zur Untersuchung der Einflüsse der Photoisomerisierung der Azobenzol- und Thioindigo-derivate auf die ferroelektrische flüssigkristalline Ordnung stellte die Herstellung gleicher Wirtsphasen mit P_s unterschiedlicher Vorzeichen eine wichtige Voraussetzung zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse dar. Hierzu wurden verschiedene Mischungen der Wirtsphase W82 mit dem als chiralen Dopant benutzten (*S*)-A8 und (*R*)-A8 variierender Konzentration hergestellt. Da - wie in Kap 1.2.2 erwähnt - ferroelektrische Flüssigkristalle durch

Tab. 5.1: Chirale Wirtsphasen, die für die Herstellung photoferroelektrischer Flüssigkristallmischungen verwendet wurden.

Wirtsphase	Kurzbearzeichnung, Quelle	Phasensequenz
	<p>W82, Displaytech Inc., Boulder, USA</p>	<p>Cr 10 SmB 30,3 SmC* 71.2 SmA* 72,5 is</p>
	<p>A8, Dr. J. Schacht, TU Clausthal</p>	<p>Cr 76 (SmC* 71) SmA* 83 is</p>
	<p>DA7, Prof. R. Dabrowski, Military University of Technology, Warsaw</p>	<p>Cr 54,1 SmC* 75,6 SmA* 96,3 is</p>
<p>(Mischung)</p>	<p>FELIX 017/100, Clariant</p>	<p>Cr -26 SmC* 70 SmA* 76 N* 84,7 is</p>
<p>(Mischung)</p>	<p>ZLI 5014-100, Merck</p>	<p>Cr -11 SmC* 64,5 SmA* 68 N* 70,4 is</p>
<p>(Mischung)</p>	<p>ZLI 4655-100, Merck</p>	<p>SmC* 66 SmA* 72 N* 76 is</p>

Tab. 5.2: Photoisomerisierbare Dotierstoffe, die für die Herstellung photoferroelektrischer Flüssigkristalmischungen verwendet wurden.

Chromophor	Kurzbez., Quelle, Molmasse
	<p>W470, D. M. Walba, University of Colorado at Boulder, USA $M = 631,8 \text{ g/mol}$</p>
	<p>Lem386c, R. B. Lemieux, Queen's University, Kingston, Kanada $M = 595,8 \text{ g/mol}$</p>
	<p>Lem487a, R. B. Lemieux, Queen's University, Kingston, Kanada $M = 633,7 \text{ g/mol}$</p>
	<p>E- und Z-Stilben, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze $M = 180,3 \text{ g/mol}$</p>

das Dotieren eines achiralen Flüssigkristalls mit einem chiralen Dopant hergestellt werden können, kann bei Zugabe chiraler Dotierstoffe zur ferroelektrischen flüssigkristallinen Wirtsphase ebenfalls der Betrag der (schon vorhandenen) spontanen elektrischen Polarisation durch Zugabe der beiden verschiedenen Enantiomere entweder in positiver oder negativer Richtung verschoben werden. Einhergehend kann die Richtung der spontanen Polarisation beeinflusst werden.

Dies ist im Falle des W82 mit dem chiralen Dotierstoff A8 aus Abb. 5.1 und 5.2 ersichtlich. Die Zugabe des Enantiomers (*R*)-A8 führt zu einer Erhöhung der spontanen Polarisation P_s , wohingegen die Zugabe von (*S*)-A8 erst zu einer Erniedrigung mit anschließender Richtungsumkehr von $+P_s$ nach $-P_s$ führt.

Da die Richtung der chiralen induzierten Polarisation des (*S*)-Enantiomers der spontanen Polarisation des W82 entgegengesetzt ist, führt die Zugabe geringer Mengen Dotierstoff erst zu einer makroskopischen Abnahme bis zur völligen Kompensation mit $P_s = 0$. Weitere Zugabe des Enantiomers führt zu einer ansteigenden Polarisation mit umgekehrter Polarität. Unter Anpassung der experimentellen Daten mit Gl. 2.11 ergibt sich 5 K unterhalb der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur T_c eine Polarisationskraft δp_R von 250 nC/cm² im Falle der mit (*R*)-A8 dotierten Wirtsphase und $\delta p_S = -209$ nC/cm² mit dem (*S*)-Enantiomer. 10 K unterhalb T_c findet man für $\delta p_R = 287$ nC/cm² und für $\delta p_S = -217$ nC/cm². Die Unterschiede in den Beträgen $|\delta p|$ bei gleicher Temperatur sind durch die geringe spontane Polarisation $+P_s$ des W82 zu erklären. In einer achiralen Wirtsphase wären der Betrag der induzierten Polarisation unabhängig vom Enantiomer.

Ein erwähnenswerter Nebeneffekt der Dotierungsversuche mit W82 ist zu nennen. Das reine W82 zeigte sich in den verwendeten Meßzellen als sehr ungenügend orientierbar. Die Dotierung mit dem chiralen A8 ermöglichte den Zugang zu einer fast defektfreien *bookshelf* Anordnung in den Zellen, die sich durch kurze Behandlung mit hohen elektrischen Feldern (ca. 20 MV/m) erheblich verbessern ließ. Das A8 - selbst ferroelektrischer Flüssigkristall - schied als Wirtsphase für die Untersuchungen aus, da es nur eine sehr schmale monotrope SmC*-Phase aufweist.

Die weiteren als Wirtsphasen verwendeten ferroelektrischen Flüssigkristalle stellten technische Mischungen dar, deren Zusammensetzung weitgehend unbekannt sind. Lediglich (recht ungenaue) Angaben über die mittleren Molmassen standen zur Verfügung, so daß die Mischungen dieser mit Chromophoren über die Angaben von Massenprozent charakterisiert werden konnten.

Die weitergehende Charakterisierung der photoisomerisierbaren Dotierstoffe wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

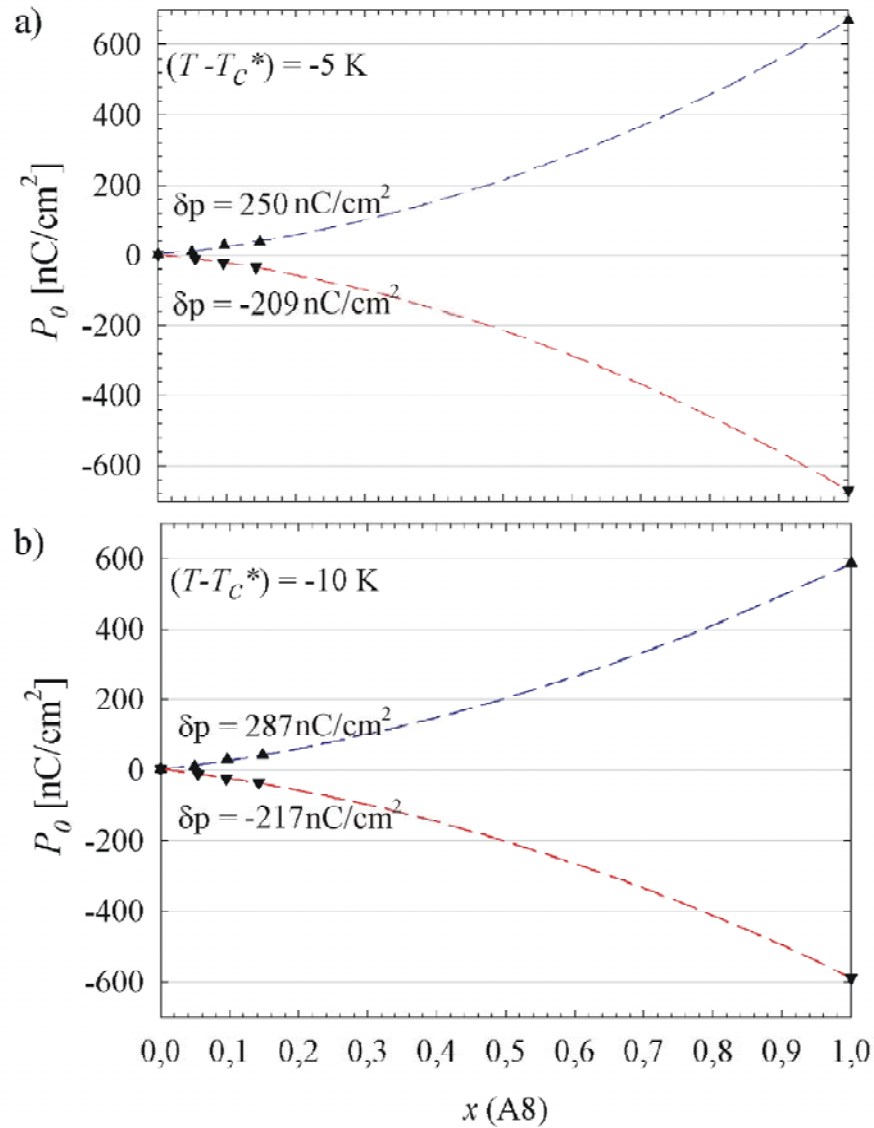


Abb. 5.1: Reduzierte Polarisation P_0 des Wirt/Gast-Systems W82/A8 in Abhängigkeit vom Molenbruch der beiden Enantiomere (R , S) des chiralen Dotierstoff A8 bei verschiedenen Temperaturen (-5 K in (a) und -10 K in (b)) unterhalb des SmA*-SmC*-Phasenübergangs. Die blauen und roten Linien stellen die besten Anpassungen zur Berechnung der Polarisationskraft δp dar. Bei $x = 1$ ist die reduzierte Polarisation des reinen (S)- bzw. (R)-A8 zu finden. Weitere Erklärungen siehe Text.

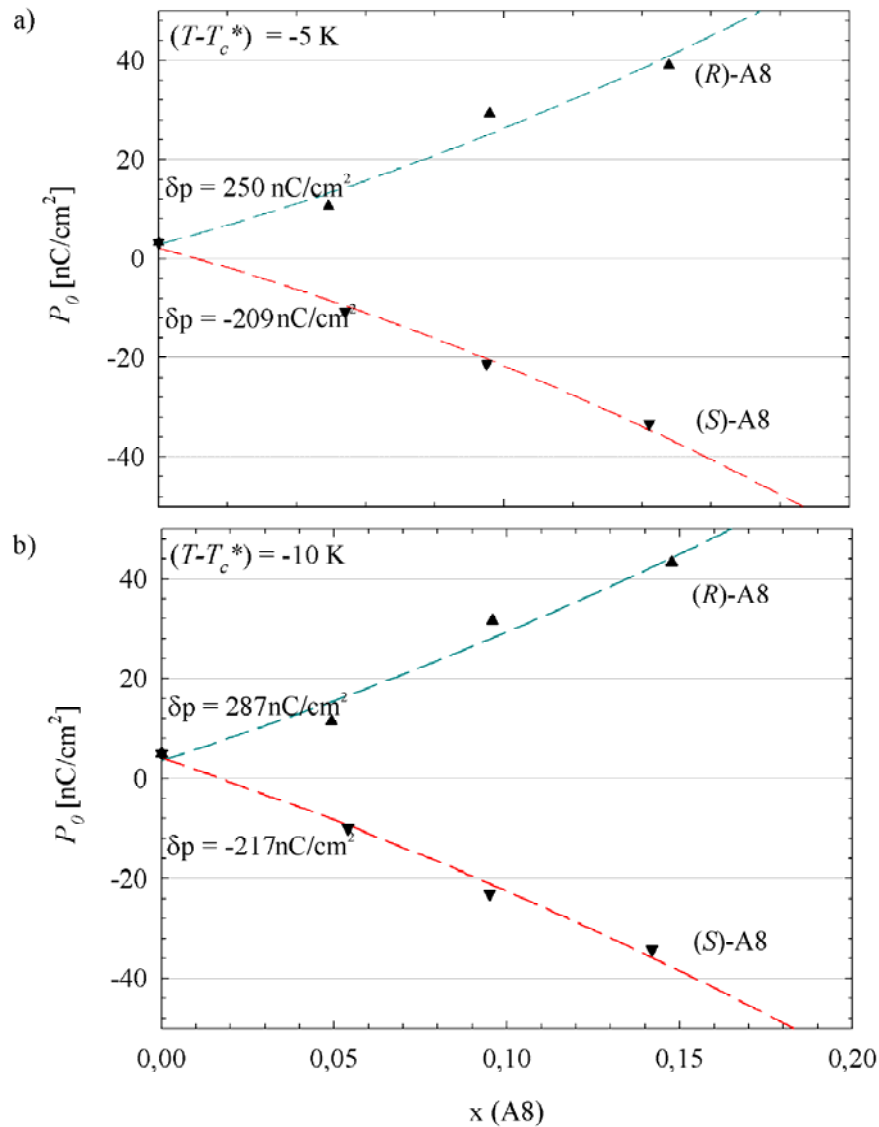


Abb. 5.2: Reduzierte Polarisation P_0 des Wirt/Gast-Systems W82/A8 in Abhängigkeit vom Molenbruch ($0 \leq x \leq 0,2$) der beiden Enantiomere (R , S) des chiralen Dotierstoff A8 bei verschiedenen Temperaturen (-5 K in (a) und -10 K in (b)) unterhalb des SmA*-SmC*-Phasenübergangs. Die blauen und roten Linien stellen die besten Anpassungen zur Berechnung der Polarisationskraft δp dar. Bei $x = 0$ ist die reduzierte Polarisation des reinen W82 zu finden. Weitere Erklärungen siehe Text.

5.2 Azobenzolderivat

5.2.1 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Kontaktpräparaten, in denen eine breite Variation der Mischungszusammensetzung simultan beobachtet wird, liefern einen ersten Überblick über den photoferroelektrischen Effekt eines bestimmten Dotierstoff- / Wirtsphasensystems. Daher wurden Kontaktpräparate in Zellen der Dicke $4 \mu\text{m}$ hergestellt, wie in Kap. 3.1 beschrieben. Als Wirstphasen dienten Mischungen des ferroelektrischen Flüssigkristall W82 jeweils mit dem chiralen Dotierstoff (*R*)-A8 und (*S*)-A8. Zu diesen ist das W470 als Chromophor hinzugegeben worden. So erhielt man folgende Mischungen:

A1: W82 / (*R*)-A8 / W470 im Verhältnis 91 : 6 : 3 Mol%, $T_c = 72^\circ\text{C}$

A2: W82 / (*S*)-A8 / W470 im Verhältnis 91 : 6 : 3 Mol%, $T_c = 72^\circ\text{C}$.

Von den verschiedenen Seiten der Zelle wurden diese Mischungen bis jeweils zur Mitte der Zelle per Kapillarität eingebracht, wie der schematischen Abb. 4.1 zu entnehmen ist.

An der Kontaktgrenze beider Mischungen gibt es eine diffusive Vermischung, was zu einem Konzentrationsgradienten der beiden A8-Enantiomere und damit zu einer räumlichen Variation der Spontanpolarisation von $+P_s$ nach $-P_s$ führt. In Abb. 5.3a ist eine scharfe Linie erkennbar. Diese repräsentiert genau die Zusammensetzung von W82 / (*R*)-A8 / (*S*)-A8 / W470, bei der durch die Dotierung mit den chiralen A8-Komponenten eine Kompensation der spontanen elektrischen Polarisation P_s zu null entsteht. In einem Bereich oberhalb und unterhalb dieser Linie liegen beide A8-Enantiomere in unterschiedlicher Konzentration vor und führen zu unterschiedlichen Beträgen $|P_s|$. Weit von der Kompensationslinie entfernt liegen die beiden präparierten Mischungen A1 und A2 in ihrem jeweiligen Mischungsverhältnis vor. Das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes der Amplitude 2 MV/m und Frequenz $f = 100 \text{ mHz}$ führt zu bistabilem ferroelektrischen Schalten beider Mischung in gegensätzlicher Richtung. Bei Belichtung der Probe mit einer Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ ¹ verschwindet in kurzer Zeit (ca. 12 s) die Kompensationslinie (5.3d und e) und lediglich im oberen und unteren Randbereich des Ausschnitts kann noch ferroelektrisches Schalten beobachtet werden. Das Beenden der Belichtung führt zu einer schnellen Relaxation (ca. 11 s) zum Ausgangsstatus (vgl. 5.3f bis h) mit der scharfen Kompensationslinie und ferroelektrischem Schalten im gesamten betrachteten Probenausschnitt.

Beide W470-Isomere unterscheiden sich stark in der Molekülgestalt. Das *E*-Isomer ist stäbchenförmig, wohingegen das *Z*-Isomer eine ausgeprägte gewinkelte Struktur zeigt (Abb. 5.4). Die Anwesenheit der gewinkelten *Z*-Isomere führt zu einem ausgeprägten **negativen** photoferroelektrischen Effekt, der durch eine Abnahme des Betrags der spontanen Polarisation $|P_s|$ gekennzeichnet ist. Im Bereich um die Kompensationslinie wird sogar durch das völlige Verschwinden des ferroelektrischen Schaltens eine SmA*-Phase *photoinduziert*,

¹Wie frühere Arbeiten gezeigt haben, liegt die optimale Belichtungswellenlänge zur Anregung der *E/Z*-Photoisomerisierung beim W470 bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ [29].

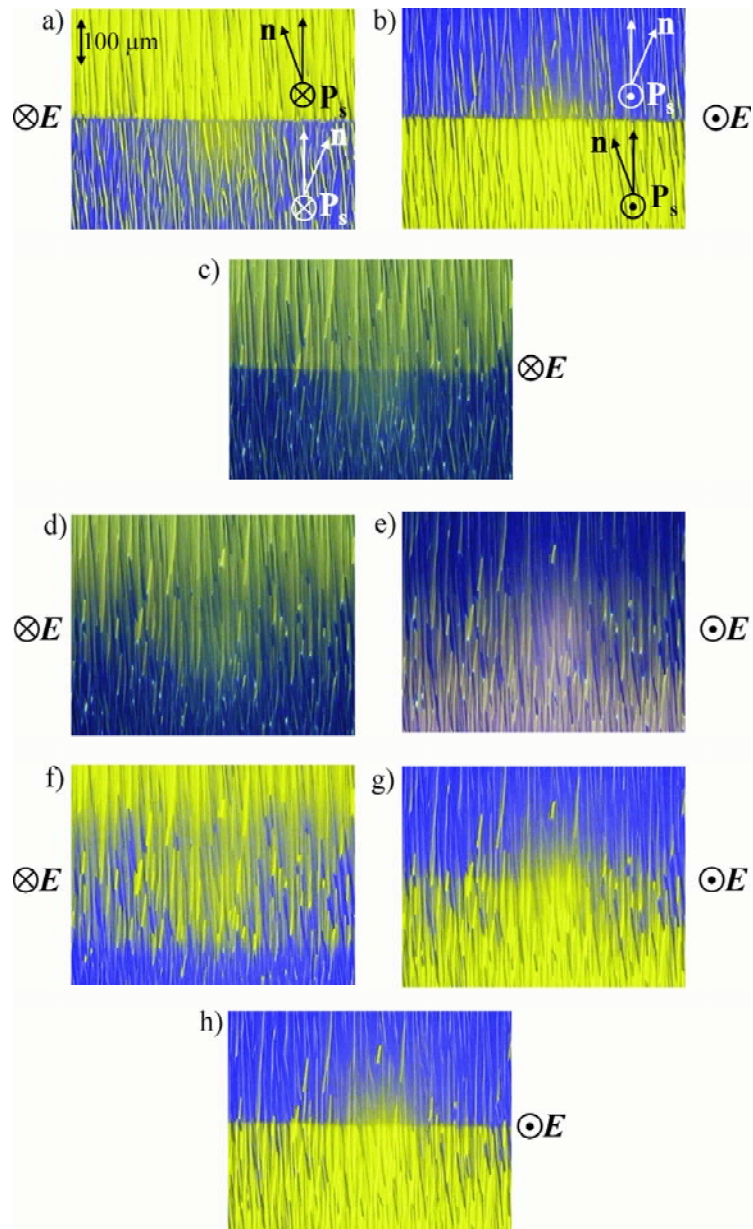


Abb. 5.3: Texturen der SmC* Phase bei 60°C des Kontaktpräparats W82 / (R)-A8 bzw. (R)-A8 / W470. Im gelben Bereich in (a) überwiegt das (S)-A8 mit negativer spontaner Polarisierung, im blauen ist das (R)-A8 mit positiver Spontanpolarisierung angereichert. Die Trennlinie zwischen beiden stellt die Kompensationslinie mit $P_s = 0$ dar. Anlegen eines elektrischen Feldes führt zu einem gegensätzlichen Schalten (b). In (c) ist der Beginn der Belichtung mit $\lambda = 450$ nm zu sehen, was nach kurzer Zeit zu einem Verschwinden der Kompensationslinie (d, e) führt. In den Randbereichen oben und unten erfolgt noch ferroelektrisches Schalten. In (f) - (h) kommt es zu einer Rückbildung der Kompensationslinie durch Beendigung der Belichtung.

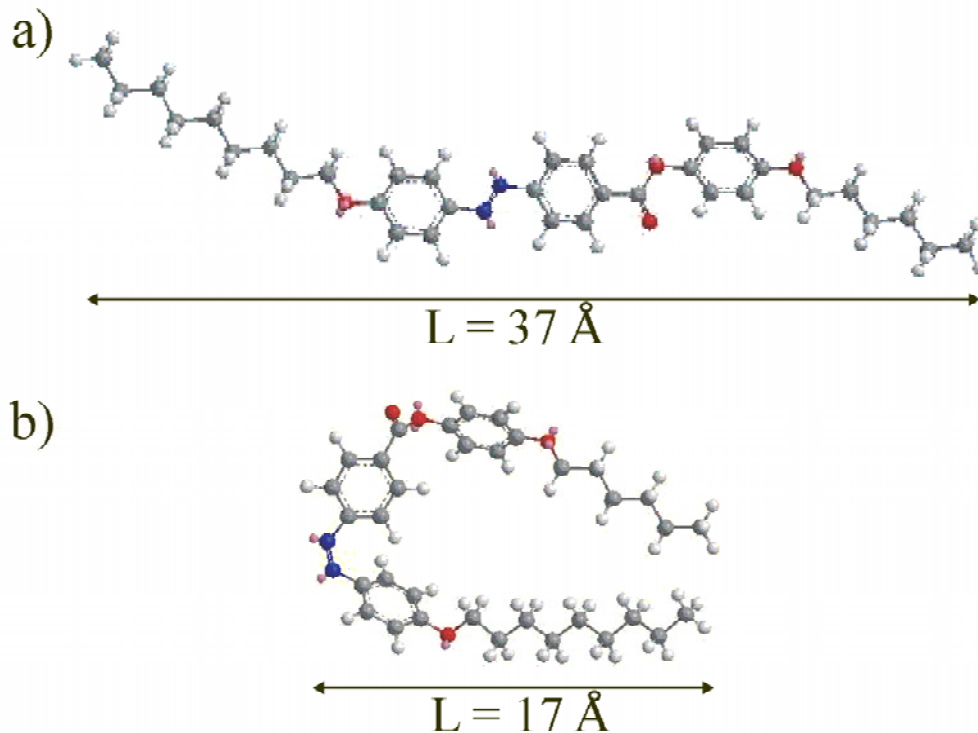


Abb. 5.4: Molekülgestalten des W470 als *E*-Isomer mit einer berechneten Länge $L \approx 37 \text{ \AA}$ und als *Z*-Isomer mit einer "Länge" $L \approx 17 \text{ \AA}$.

woran deutlich wird, daß die lichtinduzierte Bildung der gewinkelten *E*-Isomere die Stabilität der SmC* Phase zugunsten einer SmA* zerstört.

5.2.2 Licht- und konzentrationsabhängige Messungen der Ordnungsparameter

Um einen quantitativen Einblick in den Mechanismus des von W470 induzierten photoferroelektrischen Effekts zu bekommen, erfolgten an den in 4.2.1 vorgestellten photoferroelektrischen Mischungen A1 und A2 temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation und des Direktorneigungswinkels im unbelichteten Zustand und im belichteten photostationären Zustand. Bei allen Messungen wurde eine Aufheizrate von 0,25 K/min im Bereich von 50 – 75°C verwendet. Während dieses Aufheizens wurde alle 12 s Messungen von P_s bzw. θ vorgenommen, so daß Meßwerte mit einer Temperaturauflösung von 0,05 K erhalten wurden. Belichtung erfolgte bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ und einer Lichtintensität von 0,08 mW/cm². Die Dotierung mit dem Dotierstoff (*S*)-A8 führt zu negativen Werten in P_s , wohingegen die Dotierung mit (*R*)-A8 zu positiven Werten führt. Aus Abb. 5.5a und b ist eine klare Lichtabhängigkeit der spontanen Polarisation zu erkennen, was die polarisationsmikroskopischen Messungen an den Kontaktpräparaten schon vermuten ließen.

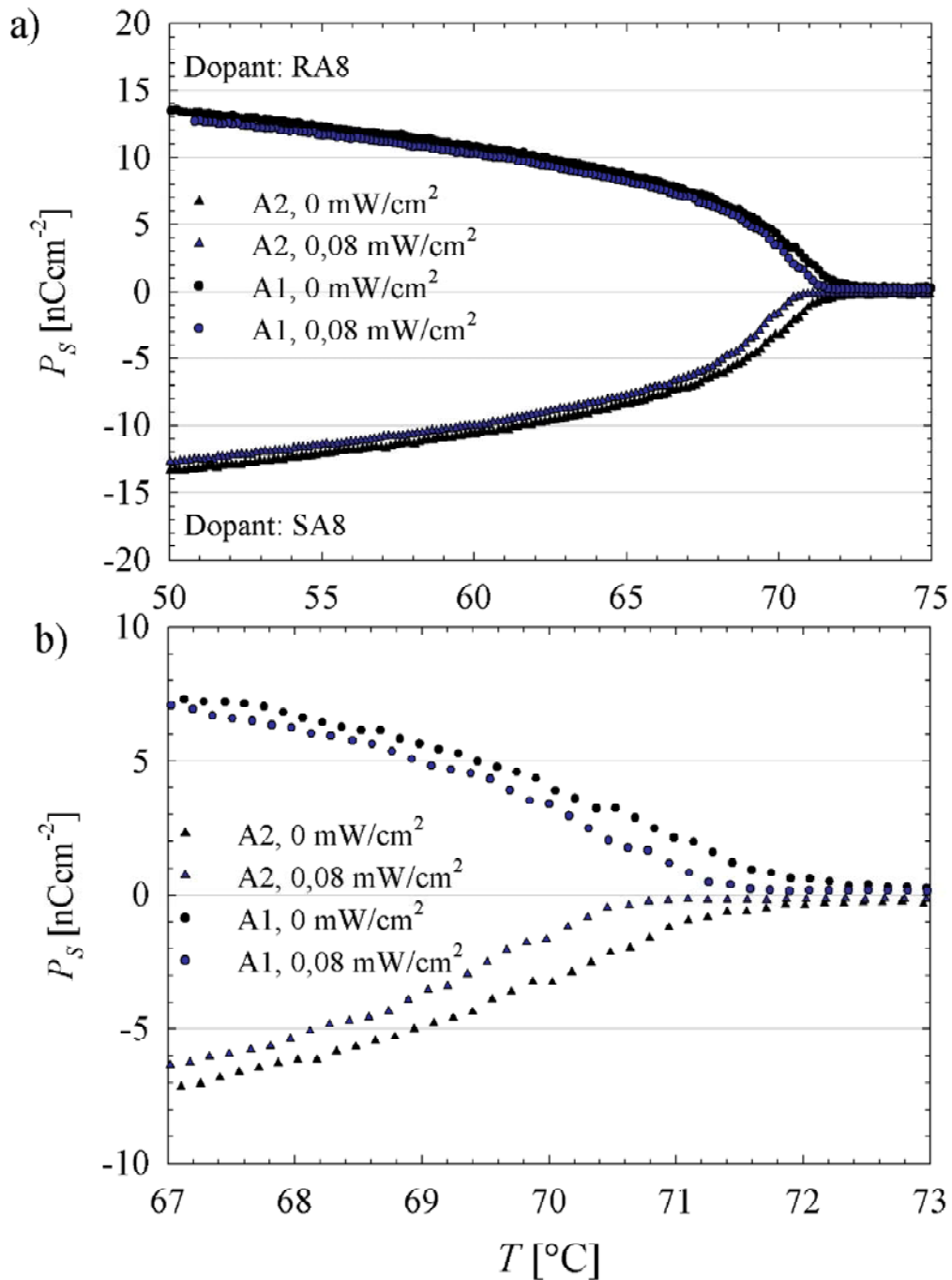


Abb. 5.5: Temperatur- und lichtabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der photoferroelektrischen Mischungen W82 / (*R*)-A8 / W470 (Kreise) und W82 / (*S*)-A8 / W470 (Dreiecke). Die belichteten Proben (blau) zeigen im Gegensatz zu den unbelichteten (schwarz) Proben immer kleineren Beträge $|P_s|$. In (b) ist deutlich die lichtinduzierte Verschiebung der SmA*-SmC* Phasentübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen erkennbar.

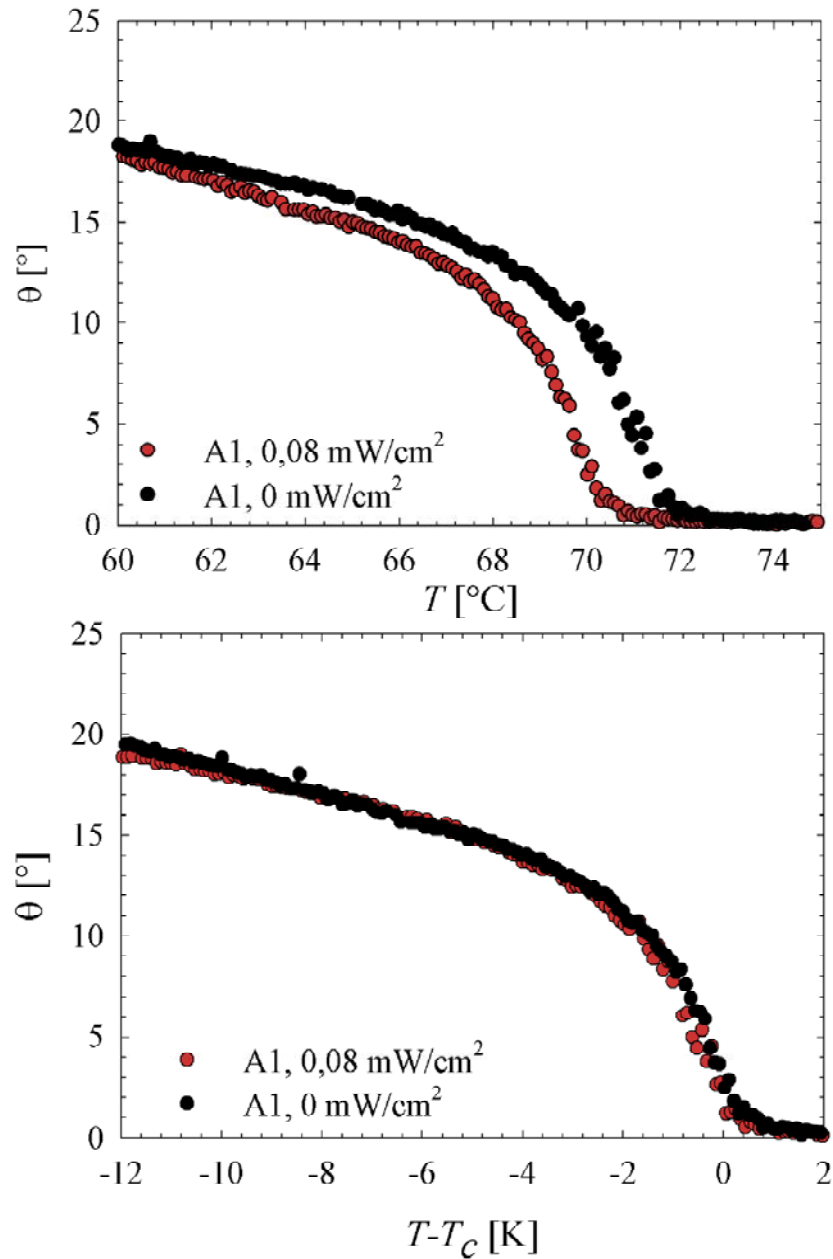


Abb. 5.6: Gemessene Direktorneigungswinkel $\theta(T)$ (a) der Mischung W82 / (R)-A8 / W470 im unbelichteten (schwarz) und im belichteten photostationären (rot) Zustand und θ aufgetragen gegen $T - T_c$ in (b). In (a) ist die lichtinduzierte Phasentemperaturverschiebung (sek. photoferroelektr. Effekt) deutlich erkennbar. In (b) sieht man, daß beide Kurven bei Normierung auf $T - T_c$ praktisch den gleichen Verlauf zeigen.

Im gesamten betrachteten Temperaturbereich der SmC* Phase erreichen die belichteten Proben (blaue Kurven) immer kleinere Beträge von $|P_s|$ als die unbelichteten (schwarze Kurven). In beiden Fällen sinkt durch die Belichtung der Betrag $|P_s(T)|$. Aus Abb. 5.5b ist sehr gut der sekundäre photoferroelektrische Effekt als Verschiebung des SmA*-SmC* Phasenübergangs zu niedrigeren Temperaturen erkennbar.

Für die Mischung A1 ist in Abb. 5.6 die lichtabhängige Messung des Direktorneigungswinkels θ gezeigt. Der Direktorneigungswinkel θ zeigt im Gegensatz zu P_s keine signifikante Lichtabhängigkeit, was durch die Verschiebung beider gemessenen Kurven auf $(T - T_c)$ deutlich wird (vgl. Abb. 5.6b). Nur durch den sekundären photoferroelektrischen Effekt, also die lichtinduzierte Verschiebung der SmC*-SmA* Phasenübergangstemperatur, wird der Direktorneigungswinkel beeinflusst (vgl. Abb. 5.6a). Ein primärer photoferroelektrische Effekt ist nicht festzustellen. Die hier gefundenen Ergebnisse zur Lichtabhängigkeit der Ordnungsparameter P_s und θ im Falle des Azobenzolderivats W470 als Photodotierstoff entsprechen den in [28] getroffenen Aussagen.

Die starken lichtinduzierten Änderungen in P_s einhergehend mit vernachlässigbar kleinen Änderungen in θ erklären sich durch eine lichtinduzierte Abnahme des Kopplungskoeffizienten C in Gl. 2.7. Als makroskopischer Parameter des Landau-Modells der SmC*-Phase [61, 62], der nur in chiralen Phasen Werte verschieden von null annimmt und weitgehend temperaturunabhängig ist, ist er verknüpft mit dem molekularen transversalen Dipolmoment μ_i [14]. Ebenfalls besteht ein Zusammenhang mit dem chiralen Anteil des Rotationspotentials der Längachsenrotation der Moleküle [14]. Da sich das molekulare Dipolmoment bei der $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung von Azobenzolen i.d.R. stark erhöht, kann eine Abnahme der spontanen Polarisierung durch die lichtabhängige Veränderung des Kopplungskoeffizienten C nur durch eine drastische Abnahme des Mittelwerts $\langle \cos\varphi \rangle$ in Gl. 2.8 hervorgerufen werden, der die Orientierung der Moleküle bezüglich der Längsachsenrotation angibt. Durch die lichtinduzierte $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung wird die flüssigkristalline Ordnung also nachhaltig gestört, was zu einer Abnahme des Ordnungsparameter P_s führt. Bis heute konnte in mit Azobenzolderivaten dotierten photoferroelektrischen Mischungen noch kein *positiver* photoferroelektrischer Effekt beobachtet werden, bei dem der Betrag der spontanen Polarisierung mit der Belichtung zunimmt.

5.2.3 Kinetische Untersuchungen

Der Mechanismus des photoferroelektrischen Effekts im Falle des W470 soll anhand von zeitaufgelösten Messungen der spontanen Polarisierung P_s bei verschiedenen Temperaturen während der Relaxation aus dem photostationären Zustand in den Dunkelzustand geklärt werden. Aus den temperaturabhängigen Messungen des Direktorneigungswinkels θ in Kap 4.2.2 wurde deutlich, daß es außer der T_c -Verschiebung zu keinen nennenswerten lichtinduzierten Änderungen kam. Daher wird für die kinetischen Untersuchungen nur die spontane Polarisierung P_s betrachtet. Für die kinetischen Untersuchungen wurden folgende photoferroelektrische Mischungen hergestellt:

A3: W82 / (*R*)-A8 / W470 im Verhältnis 89 : 6 : 5 Mol%

A4: Felix 017/100 / W470 im Verhältnis 95 : 5 Mol%.

Der Anteil an W470 wurde im Vergleich zu den Messungen in 4.2.1 und 4.2.1 erhöht, um den photoferroelektrischen Effekt zu verstärken. Dies erleichtert - wie im weiteren zu sehen - die Detektion und kinetische Analyse der Reiserisierung. Mischung A4 wurde zusätzlich untersucht, um die Abhängigkeit des photoferroelektrischen Effekts des W470 von der Wirtsphase zu untersuchen.

Die in Abb. 5.7 dargestellte Messung ist exemplarisch, sie erfolgte bei einer Temperatur $T = 60^\circ\text{C}$, einer Belichtung bei $\lambda = 450\text{ nm}$ und einer Lichtintensität von $0,08\text{ mW/cm}^2$ an der Probe A3. Die Zeitachse ist auf das Ende der Belichtung bei $t = 0\text{ s}$ normiert. In Abschnitt (a) wird die spontane Polarisation P_s im unbelichteten Zustand aufgenommen, bei $t \approx -420\text{ s}$ erfolgt die Belichtung bis in den photostationären Zustand (b). In Abschnitt (c), ab $t = 0\text{ s}$, wird die Belichtung gestoppt und die thermische $Z \rightarrow E$ Relaxation beginnt. Die spontane Polarisation erreicht nach ca. $t = 120\text{ s}$ den Ausgangswert im Dunkelzustand. Da der Betrag von P_s nach der Belichtung dem im Dunkelzustand vor

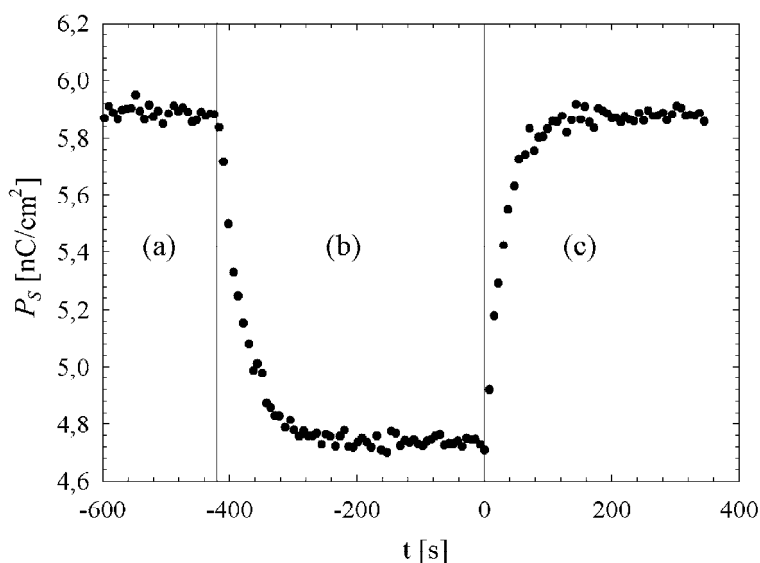


Abb. 5.7: Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisation P_s bei einer Temperatur $T = 60^\circ\text{C}$, einer Belichtungswellenlänge $\lambda = 450\text{ nm}$ und einer Lichtintensität von $0,08\text{ mW/cm}^2$. Die Zeitachse ist auf das Ende der Belichtung bei $t = 0$ normiert. In Abschnitt (a) handelt es sich um den Dunkelzustand vor der Belichtung, (b) zeigt die Belichtung bis zum photostationären Zustand und in (c) erfolgt die Relaxation in den Dunkelzustand. Erläuterungen siehe Text.

der Belichtung entspricht, kann man davon ausgehen, daß es zu keiner nennenswerten irreversiblen *chevron* Ausbildung während der Belichtung gekommen ist.

Die thermische $Z \rightarrow E$ Relaxation nach vorangegangener Belichtung läßt sich sehr gut mit einem monoexponentiellen Anstieg der spontanen Polarisation beschreiben:

$$P_s(t) = P_{s,\infty} \cdot (1 - be^{-kt}), \quad (5.1)$$

mit $P_{s,\infty}$ als der spontanen Polarisation im Dunkelzustand, b als die relative Amplitude der photoinduzierten Modulation in P_s und k als der Geschwindigkeitskonstante. b und k sind abhängig von der Temperatur. In Abb. 5.8 ist die Anpassung der experimentell erhaltenen Daten nach Gl. 5.1 dargestellt für Mischung A1 bei einer Temperatur $T = 60^\circ\text{C}$. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit Gl. 5.1. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Relaxationskurven führen zu den in Tab. 5.3 dargestellten Geschwindigkeitskonstanten k und Relaxationszeiten $\tau = \frac{1}{k}$. Wie erwartet, nimmt die Relaxationszeit τ mit zunehmender Temperatur ab.

Die Aktivierungsenergie E_A der thermischen Reisoerisierung wird als Steigung der Gl. 5.2 bei einer Arrhenius-Auftragung $\ln k$ gegen $\frac{1}{RT}$ berechnet:

$$\ln k = \ln k_{max} - E_A \cdot \frac{1}{RT}, \quad (5.2)$$

mit k_{max} als dem maximalen Stoßfaktor und R als der universellen Gaskonstante. Abb. 5.9 zeigt die Ermittlung der Aktivierungsenergie für beide Mischungen A3 und A4. Mit

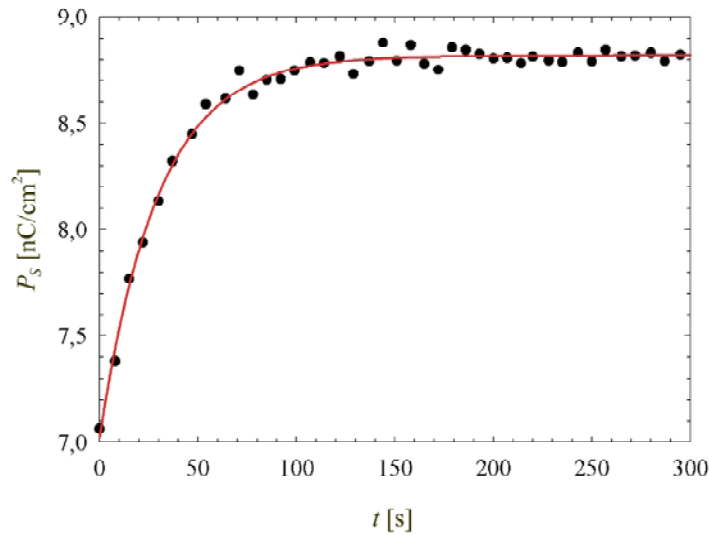


Abb. 5.8: Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisation P_s bei einer Temperatur $T = 60^\circ\text{C}$ während der thermischen $Z \rightarrow E$ Relaxation aus dem photostationären Zustand. Die Anpassung an die experimentellen Daten (rot) erfolgte nach Gl. 5.1.

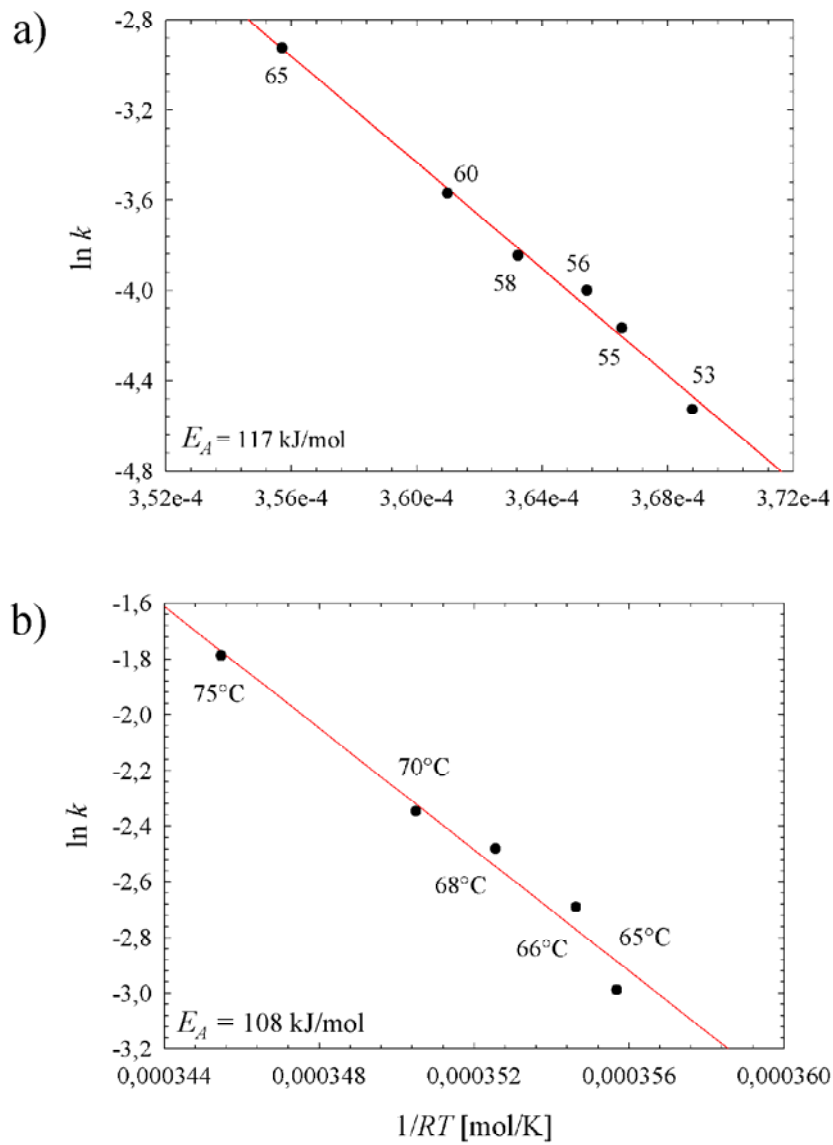


Abb. 5.9: Auftragung der nach Gl. 5.1 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k gegen die inverse Temperatur $\frac{1}{RT}$. Die lineare Anpassung nach Gl. 5.2 (rot) beschreibt sehr gut die Linearität der berechneten Werte. Die Steigungen der roten Geraden liefern die Aktivierungsenergie E_A der thermischen $Z \rightarrow E$ Reiserisierung.

Tab. 5.3: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Relaxationszeiten der thermischen Reiso-
 merisierung des W470 in den Mischungen A3 und A4

	T [°C]	$P_{s,\infty}$ [nCcm ⁻²]	b	k [10 ⁻³ s ⁻¹]	τ [s]
Mischung A3 :	65	4,4	2,1	10,8	92,3
	60	5,9	1,9	15,5	64,4
	58	5,8	1,5	18,3	54,5
	56	5,9	1,5	21,4	46,8
	55	6,2	1,2	28,2	35,4
	53	6,3	1,1	53,8	18,6
Mischung A4 :	75	6,2	0,8	50,3	19,9
	70	10,5	1,4	68,0	14,7
	68	12,7	1,4	84,0	11,9
	66	14,5	2,0	95,2	10,5
	65	19,2	4,6	166,7	6,0

Aktivierungsenergien von 117 kJ/mol für die Mischung A3 und 108 kJ/mol für die Mischung A4 zeigt sich, daß der thermische $Z \rightarrow E$ Relaxationsprozeß unabhängig von der flüssigkristallinen Wirtsphase mit nahezu gleicher Aktivierungsenergie abläuft.

5.3 Thioindigoderivate

In diesem Kapitel werden unterschiedliche ferroelektrische Mischungen mit den beiden photoresponsiven Thioindigoderivaten Lem386c und Lem487a (vgl. Tab. 4.2) untersucht und mit den Ergebnissen der Untersuchungen an dem Azobenzolderivat W470 verglichen. Das Derivat Lem386c weist eine recht schlechte Löslichkeit von nur max. ~ 3 Mol% in den untersuchten flüssigkristallinen Wirtsphasen auf, so daß in späteren Untersuchungen ausschließlich auf das Lem487a zurückgeriffen wurde, was eine doppelt so hohe Löslichkeit von ~ 6 Mol% zeigte. Es werden im Weitergehenden temperaturabhängige Messungen der Spontanpolarisation und des Tiltwinkels im photostationären Zustand vorgestellt. Darüberhinaus wird anhand zeitaufgelöster Messungen der Spontanpolarisation die Kinetik der Photoreaktion untersucht.

In Voruntersuchungen wurden die Molekülgestalten der Thioindigoverbindungen anhand MOPAC/AM1-Rechnungen dargestellt. Die erhaltenen Konformationen der E - und Z -Enantiomeren beider Thioindigoderivate sind in Abb. 5.10 zu finden. Aus den Simulationen der Molekülgestalten ist sehr gut zu erkennen, daß die E/Z -Photoisomerisierung kaum einen Einfluß auf die stäbchenförmige, langgestreckte Molekülform hat. Die Berechnungen zeigen bei allen Isomeren in Abb. 5.10 a - d eine ungefähre Moleküllänge von 25 Å. Dieses

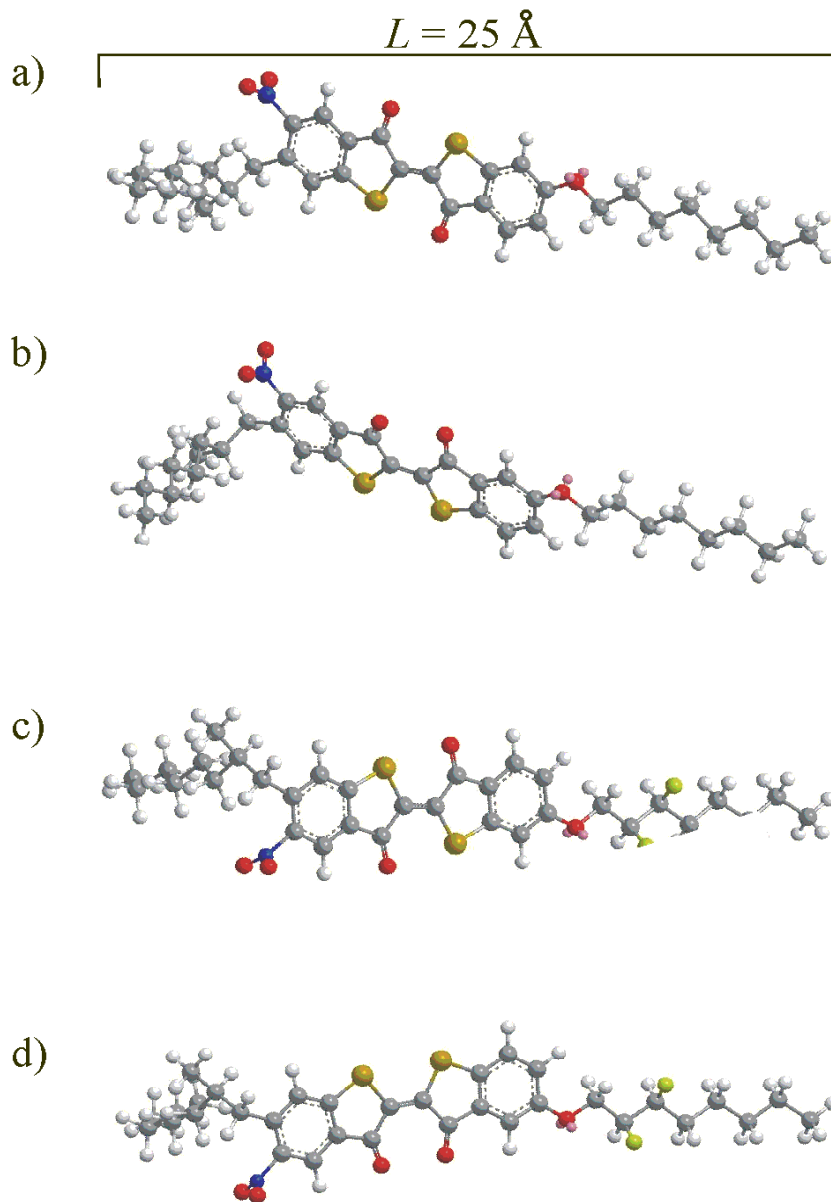


Abb. 5.10: Simulationen der Molekülgestalten des Thioindigoderivate Lem386c als *E*-Isomer (a) und als *Z*-Isomer (b) und des Thioindigoderivats Lem487a als *E*-Isomer (c) und *Z*-Isomer (d). Die ungefähre Länge der Moleküllängsachse beträgt ca. 25 Å. μ_1 und μ_2 bezeichnen die jeweiligen Dipolmomente der C=O-Bindungen.

Ergebnis steht im Kontrast zu dem Azobenzolderivat, das bei der Photoisomerisierung eine deutliche Formänderung erfährt und somit die molekularen Längsausdehnungen beider Isomere sehr unterschiedlich sind (siehe Kap. 4.2.1). Darüberhinaus kommt es aber durch die Photoisomerisierung zu Änderungen des molekularen Dipolmoments. Im *E*-Isomer stehen die beiden Dipolmomente μ_1 und μ_2 der C=O-Doppelbindungen des Thioindigo-Grundgerüsts nahezu antiparallel und kompensieren sich. Im *Z*-Isomer zeigen beide in die gleiche Richtung und erhöhen somit das molekulare Querdipolmoment im Gegensatz zum *E*-Isomer.

5.3.1 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Wie schon im Falle des Azobenzols sind polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Kontakpräparaten mit dem Thioindigoderivat Lem386c durchgeführt worden. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die gleichen ferroelektrischen Wirtphasen, bestehend aus W82 und (*R*)-A8 und (*S*)-A8, wie in Kap. 4.2.1 verwendet. Folgende Mischungen wurden hergestellt:

T1: W82 / (*R*)-A8 / Lem386c im Verhältnis 91,0 : 7,0 : 2,0 Mol%, ($T_c = 75, 0^\circ\text{C}$)

T2: W82 / (*S*)-A8 / Lem386c im Verhältnis 91,0 : 6,5 : 2,5 Mol%, ($T_c = 74, 5^\circ\text{C}$)

Die Kontakpräparation erfolgte analog der Beschreibung in Kap. 4.2.1 in einer 4 μm dicken EHC-Zelle. Wiederum ist bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Kontakpräparatzelle im Kontaktbereich der beiden Mischungen T1 und T2 bei einer gewissen Zusammensetzung eine scharfe Kompensationslinie mit $P_s = 0$ deutlich erkennbar (siehe Abb. 5.11). Entsprechend der unterschiedlichen Vorzeichen der von (*R*)- bzw. (*S*)-A8 induzierten Spontanpolarisation beobachtet man in Abb. 5.11 a und b entgegengesetztes Schaltverhalten anhand der alternierenden Transmissionen bei gleichem Vorzeichen des extern angelegten elektrischen Feldes von 2 MV/m. Die Belichtung des Kontakpräparates bei einer Wellenlänge von $\lambda = 514$ nm bewirkt die *E* \rightarrow *Z* Isomerisierung des Thioindigos Lem386c und makroskopisch sichtbar wird nach einer Belichtungszeit von 5 min eine deutliche *Verschiebung* der Kompensationslinie in Richtung höherer (*S*)-A8 Konzentration (Abb. 5.11c). Zu einer lichtinduzierten Phasenumwandlung nach SmA* wie im Falle des Azobenzol W470 kommt es nicht. Erklären läßt sich diese Verschiebung der "Null- P_s -Linie" durch die Tatsache, daß es im Kontaktbereich beider Mischungen T1 und T2 zu einer gewissen Vermengung beider kommt (siehe auch schematische Darstellung in Abb. 5.12). Die Beiträge der verschiedenen Substanzen zur gesamten Spontanpolarisation kompensieren sich hier aufgrund ihrer unterschiedlichen Richtungen. Die *E* \rightarrow *Z* Isomerisierung des Thioindigos Lem386c erhöht das effektive Dipolmoment des einzelnen Thioindigomoleküls, da im *Z*-Isomer die beiden Sauerstoffatome des Thioindigo-Grundkörpers in die gleiche Richtung zeigen (vgl. Abb. 5.10b und d). Eine Ausrichtung dieser Dipolmomente bewirkt einen zusätzlichen *positiven* Betrag zur gesamten Polarisation, womit ein der *negative* Beitrag des (*S*)-A8 teilweise kompensiert wird und es sogar zu einer lichtinduzierten Richtungsänderung der Spontanpolarisation kommt.

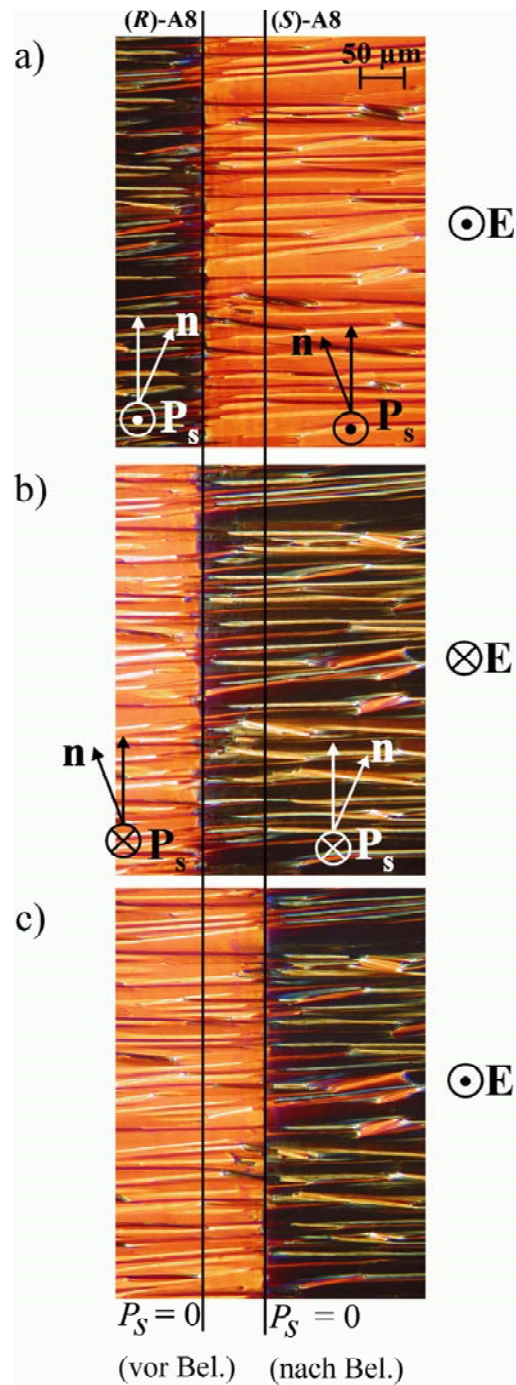


Abb. 5.11: Polarisationsmikroskopische Texturuntersuchungen am Kontakpräparat der Mischungen T1 und T2 (Erklärungen siehe Text) bei einer Temperatur von 60°C. In a) und b) ist der Zustand vor der Belichtung mit $\lambda = 514 \text{ nm}$ dargestellt. Bei einer angelegten Wechselspannung von 2 MV und einer Frequenz von 100 mHz ist ein gegensätzliches Schalten durch den Wechsel der Transmissionszustände deutlich erkennbar. Die scharfe Kompensationslinie verschiebt sich nach der Belichtung (5 min bei $\lambda = 514 \text{ nm}$) in c) deutlich zu der mit (S)-A8 dotierten Mischung, was durch die beiden Linien verdeutlicht wird.

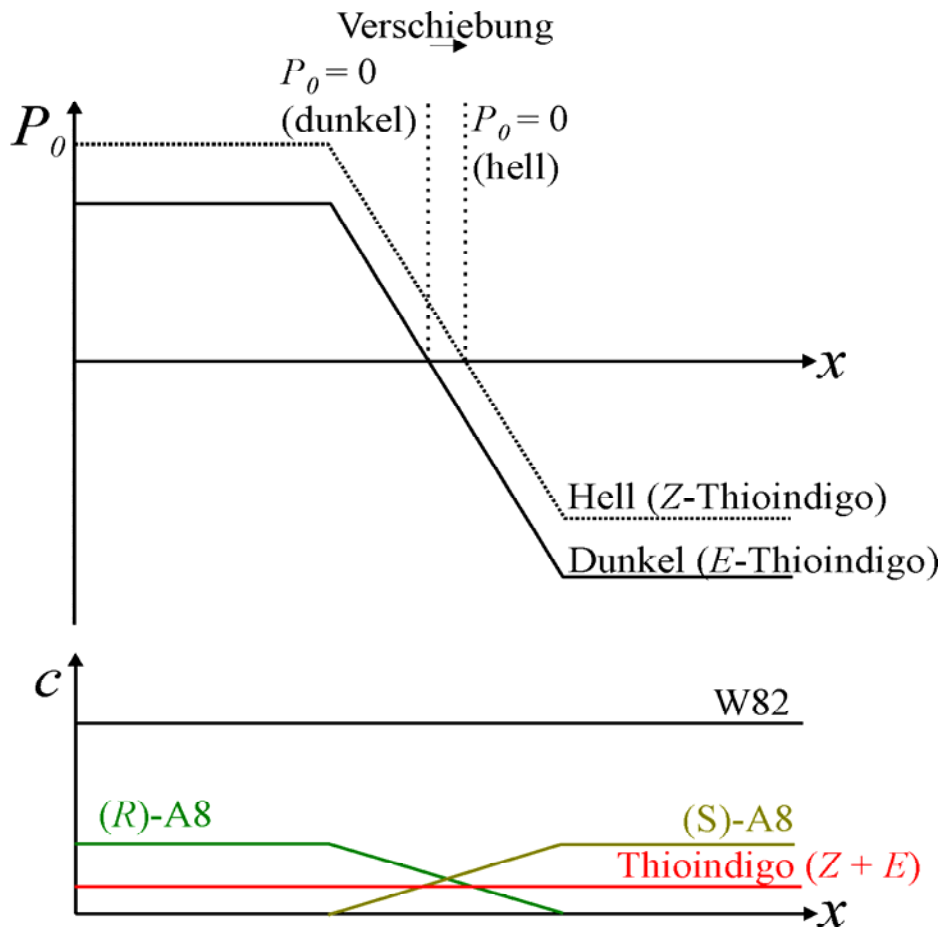


Abb. 5.12: Schematische Darstellung der Mischungsverhältnisse der verschiedenen Substanzen in der Kontaktpräparation. Sowohl das W82 als auch das Lem386c liegen über den gesamten betrachteten Bereich der Testzelle in ungefähr gleicher Konzentration vor. Lediglich die chiralen Dotierstoffe (S)-A8 und (R)-A8 weisen einen deutlichen Konzentrationsgradienten im Kontaktbereich auf, was bei einer gewissen Zusammensetzung zu einer Kompensation der Spontanpolarisation führt. Belichtung führt zu einer Erhöhung des Dipolmoments der Thioindigomoleküle mit einem positiven Beitrag zur Gesamtpolarisation. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Kompensationslinie mit $P_0 = 0$.

5.3.2 Licht- und konzentrationsabhängige Messungen der Ordnungsparameter

Um einen quantitativen Einblick in den von Lem386c induzierten photoferroelektrischen Effekts zu bekommen, erfolgten an den in 4.3.1 vorgestellten photoferroelektrischen Mischungen T1 und T2 temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation und des Direktorneigungswinkels im unbelichteten Zustand und im belichteten photostationären Zustand. Bei allen Messungen wurde eine Aufheizrate von 0,25 K/min im Bereich zwischen 50 und 75°C verwendet. Während dieses Aufheizens wurden alle 12 s Messungen von P_s bzw. θ vorgenommen, so daß Meßwerte mit einer formalen Temperaturauflösung von 0,05 K erhalten wurden. Belichtung erfolgte bei $\lambda = 514$ nm und einer Lichtintensität von 0,09 mW/cm². Diese Wellenlänge hatte sich in Voruntersuchungen als die erwiesen, bei der die größten lichtabhängigen P_s -Änderungen zu erreichen waren. Die Dotierung mit dem Dotierstoff (S)-A8 führt zu negativen Werten in P_s , wohingegen die Dotierung mit (R)-A8 zu positiven Werten führt. Aus Abb. 5.13a und b ist eine klare Lichtabhängigkeit der spontanen Polarisation zu erkennen, was die polarisationsmikroskopischen Messungen an den Kontaktpräparaten schon vermuten ließen. Belichtung führt zu einer Verschiebung der gemessenen Spontanpolarisation beider Proben in positiver Richtung um etwa +1 nC/cm². Daraus resultieren im Falle der Probe T1 höhere Beträge $|P_s(T)|$ durch Belichtung, und bei der Probe T2 führt dies zu niedrigeren Beträgen $|P_s(T)|$ im Vergleich zu den jeweiligen Werten ohne Belichtung gemessen. Im Falle der mit (R)-A8 dotierten Probe T1 ist sogar eine lichtinduzierte Verschiebung der SmC*-SmA*-Phasenübergangstemperatur um etwa 1 K zu einer **höheren** Temperatur zu erkennen.

Für die Mischung T1 ist in Abb. 5.14 die lichtabhängige Messung des Direktorneigungswinkels θ gezeigt. θ zeigt im Gegensatz zu P_s keine signifikante Lichtabhängigkeit, was in der Auftragung beider gemessener Kurven als Funktion von $(T - T_c)$ deutlich wird (vgl. Abb. 5.14b). Nur durch einen sekundären Effekt, die lichtinduzierte Verschiebung der SmC*-SmA* Phasenübergangstemperatur, wird der Direktorneigungswinkel beeinflusst (vgl. Abb. 5.14a). Ein primärer Effekt ist nicht festzustellen.

Die hier gefundenen Ergebnisse zur Lichtabhängigkeit des Ordnungsparameters P_s im Falle des Thioindigoderivates Lem386c als Photodotierstoff stehen im klaren Kontrast zu den in Kap. 4.2.2 gefundenen Ergebnissen für das Azobenzolderivat. Durch die Belichtung und resultierende $E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung des Lem386c ändert sich zwar die Molekülgestalt nicht signifikant, jedoch erhöht sich das effektive Dipolmoment der Thioindigomoleküle, wie in Abb. 5.10 a-d schematisch dargestellt. Die Dipolmomente μ_1 und μ_2 der C=O-Doppelbindungen kompensieren sich bei den E -Isomeren wegen der gegensätzlichen Richtungen nahezu, bei den Z -Isomeren summieren sie sich und ergeben ein effektiv höheres molekulares Dipolmoment. Hieraus resultiert ein zusätzlicher Beitrag zur Spontanpolarisation, bei gleichzeitiger Orientierung der Farbstoffmoleküle in der flüssigkristallinen Phase. Mit einer gewissen Belichtungsintensität I kann also im Falle der Thioindigoverbindungen ein positiver photoferroelektrischer Effekt:

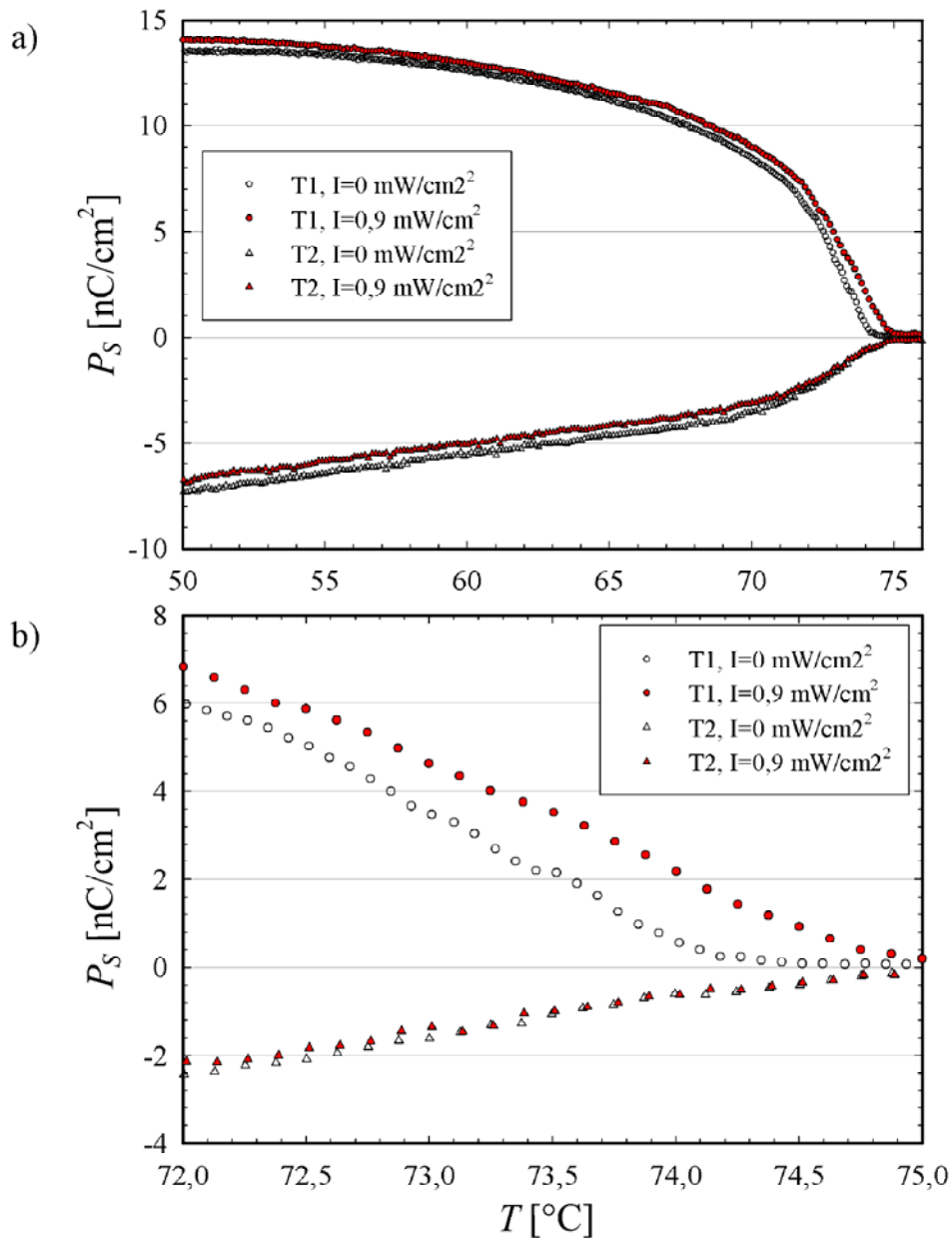


Abb. 5.13: Temperatur- und lichtabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der photoferroelektrischen Mischungen W82 / (R)-A8 / Lem386c (Kreise) und W82 / (S)-A8 / Lem386c (Dreiecke). Die belichteten Proben (rot) zeigen im Gegensatz zu den unbelichteten (schwarz) Proben eine Verschiebung in positiver Richtung, was bei der mit (S)-A8 dotierten Probe zu einer Abnahme von $|P_s|$ und bei der mit (R)-A8 dotierten zu einer Zunahme von $|P_s|$ führt. In (b) ist eine lichtinduzierte Verschiebung der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur der mit (R)-A8 dotierten Probe zu einer höheren Temperatur erkennbar.

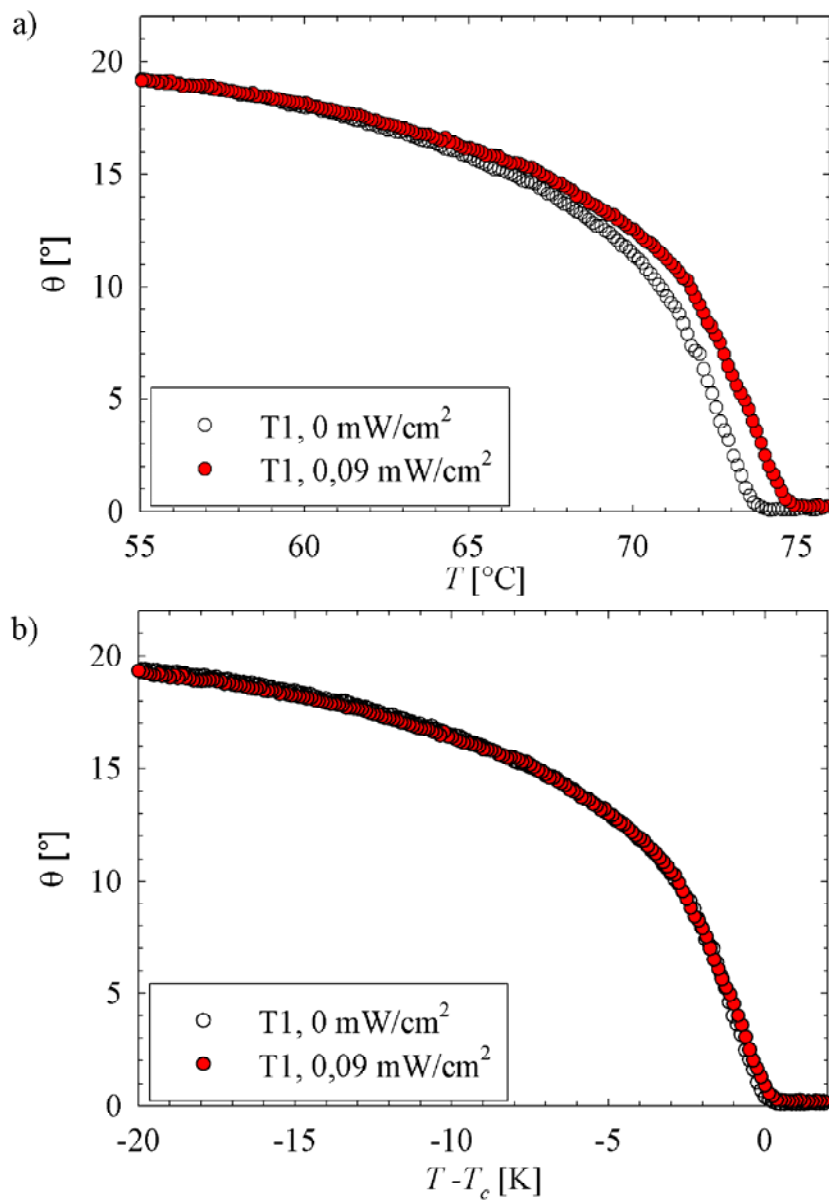


Abb. 5.14: Gemessene Direktorneigungswinkel $\theta(T)$ (a) der Mischung T1 im unbelichteten (schwarz) und im belichteten photostationären (rot) Zustand und θ aufgetragen gegen $T - T_c$ in (b). In (a) ist die lichtinduzierte Phasenübergangstemperaturverschiebung (sek. photoferroelektr. Effekt) deutlich erkennbar. In (b) sieht man, daß beide Kurven bei einer Normierung auf $T - T_c$ den gleichen Verlauf zeigen.

$$\frac{dP_s}{dI} > 0 \quad (5.3)$$

erreicht werden.

Bemerkenswert ist auch die Verschiebung der SmC*-SmA* Phasenübergangstemperatur im Falle der Probe T1 zu einer höheren Temperatur. Durch die Belichtung wird die flüssigkristalline Ordnung der SmC* Phase relativ zur SmA* Phase stabilisiert. Da ebenfalls - wie bei der Azobenzolverbindung - keine signifikante lichtabhängige Änderung in θ erfolgt, kann darauf geschlossen werden, das auch im Falle der Thioindigoderivate als photoisomerisierbare Dotierstoffe es bei einer Belichtung zu Änderungen im Kopplungskoeffizienten C (vgl. Gl. 2.7) kommt. Es kommt lichtinduziert zu einer Erhöhung des molekularen Dipolmoments, was zu einer Erhöhung in P_0 führt. Die flüssigkristalline Ordnung wird stabilisiert und dies führt zu einer Zunahme des Ordnungsparameters $P_s(T)$.

5.3.3 Kinetische Untersuchungen

Zeitaufgelöste Messungen der spontanen Polarisierung P_s bei verschiedenen Temperaturen sollen weitere Hinweise auf den Mechanismus des photoferroelektrischen Effekts der Thioindigoderivate, insbesondere des Lem487a liefern. Darüberhinaus wurden Messungen von P_s bei Relaxation aus dem photostationären Zustand nach Beenden der Belichtung durchgeführt.

Im Vergleich zu den Messungen in Kap. 4.3.2 erfolgte ein Systemwechsel zu Felix 017/100 als FLC-Wirtsphase und Lem487a als Photodopant aufgrund der reproduzierbareren einheitlichen Orientierung der Wirtsphase in den EHC-Zellen und der höheren Löslichkeit des Dopants. Es wurden zwei photoferroelektrische Mischungen hergestellt, die sich in der Konzentration des Photodopants um etwa einen Faktor von 2 unterscheiden:

T3: Felix 017/100 / Lem487a im Verhältnis 99,0 : 1,0 Massen-%

T4: Felix 017/100 / Lem487a im Verhältnis 87,9 : 12,1 Massen-%.

Ebenso wie bei den Mischungen T1 und T2 konnten in Voruntersuchungen nur Tiltwinkeländerungen bei T3 und T4 beobachtet werden, die mit einer geringen lichtinduzierten Verschiebung der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur zusammenhingen. Weit unterhalb der Phasenübergangstemperatur, im sog. "Sättigungsbereich" des Tiltwinkels, konnten daher überhaupt keine lichtinduzierten Tiltwinkeländerungen mehr detektiert werden. Daher wird in diesem Kapitel wie schon in 4.2.3 auf die zeitabhängigen Messungen des Tiltwinkels verzichtet.

Die in Abb. 5.15 dargestellte Messung ist exemplarisch, sie erfolgte an der Probe T3 bei einer Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$, einer Belichtung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ und einer Lichtintensität von $0,09 \text{ mW/cm}^2$. In Voruntersuchungen zeigte sich, daß bei der ausgewählten Wellenlänge die größten Änderungen $\frac{dP_s(T)}{dI}$ stattfanden. Die Zeitachse ist auf den Beginn der

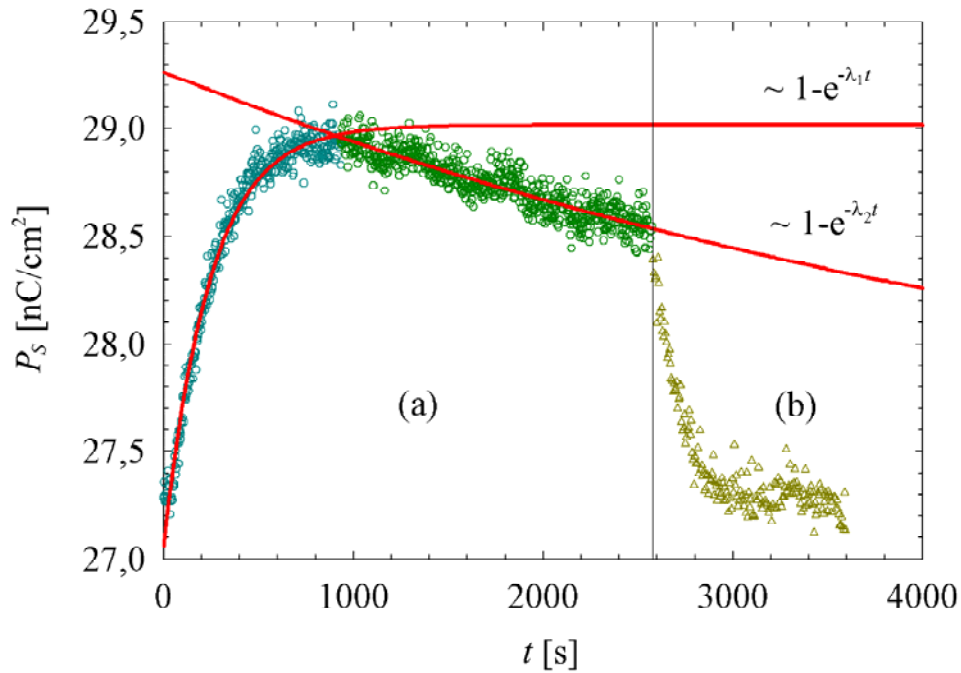


Abb. 5.15: Zeitabhängige Messung der Spontanpolarisation P_s bei einer Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$, einer Belichtungswellenlänge $\lambda = 514$ nm und einer Lichtintensität von $0,09$ mW/cm². Die Zeitachse ist auf den Beginn der Belichtung bei $t = 0$ skaliert. In Abschnitt (a) dauert die Belichtung an, mit Beginn des Abschnitts (b) wird die Belichtung beendet und es erfolgt die Relaxation in den Dunkelzustand. Die roten Linien stellen zwei exponentielle Anpassungen dar, nämlich die des Anstiegs ($\sim 1 - e^{-\lambda_1 t}$) und des Abfalls ($\sim e^{-\lambda_2 t}$). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Belichtung und somit die einsetzende $E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung bei $t = 0$ s skaliert. Abschnitt (a) zeigt die spontane Polarisation P_s während der Belichtung, bei $t \approx 2600$ s wurde die Belichtung gestoppt (b) und die thermische $Z \rightarrow E$ Relaxation setzte ein. Durch die Belichtung erfährt die spontane Polarisation zunächst eine rasche Erhöhung durch die photochemische Bildung des Z -Isomers. Bemerkenswert ist allerdings, daß ein Maximum bei $t \approx 900$ s durchlaufen wird, wonach es zu einer langsamen aber stetigen Abnahme der spontanen Polarisation *während* der weiteren Belichtung kommt. Bei Beendigung der Belichtung fällt die Spontanpolarisation sehr schnell ab, zurück auf den Ausgangswert im Dunkelzustand. Anhand dieser Beobachtung kann klar gefolgert werden, daß es sich nicht wie bei den Azobenzolen um einen einfachen Reaktionsschritt sondern um einen komplexeren Reaktionsmechanismus handelt. Weitere Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und einer anderen Zusammensetzung (Mischung T4) bestätigten die in Abb. 5.15 dargestellten Ergebnisse. Analoge Messungen bei $50, 60$ und 65°C der Mischung T3 sind in Abb. 5.16 und für die Mischung T4 in Abb. 5.17 dargestellt. Auch bei

den im vorangegangenen Kapitel benutzten Mischungen T1 und T2 konnte im Prinzip das gleiche Verhalten beobachtet werden, jedoch waren die lichtinduzierten Änderungen $\frac{dP_s(T)}{dt}$ kleiner. Es handelt sich offensichtlich also nicht um einen Wirtsphaseneffekt.

Für die thermische $Z \rightarrow E$ Reisoomerisierung nach Beendigung der Belichtung konnten - wie im Falle der Azobenzolderivate - monoexponentielle Zeitgesetze gefunden werden, wie aus Abb. 5.18 ersichtlich. Dargestellt sind zwei zeitabhängige Messungen der Spontanpolarisation an der Probe T4 bei 50°C (grüne Kreise) und 60°C (blaue Kreise). Die roten Linien stellen die Anpassungen nach einem monoexponentiellen Zerfallsgesetz dar. Aus ihnen ergaben sich für $T = 50^\circ\text{C}$ eine Relaxationszeit $\tau_{50} = 1025$ s und für $T = 60^\circ\text{C}$ eine Relaxationszeit $\tau_{60} = 350$ s.

Die experimentellen Daten der Reaktion *während* der Belichtung lassen sich mithilfe eines biexponentiellen Zeitgesetzes beschreiben:

$$P_s(t) = P_{s,E} + (\Delta P_{ZE}) (1 - e^{-\lambda_1 t}) + (\Delta P_{DZ}) (1 - e^{-\lambda_2 t}), \quad (5.4)$$

$$\text{mit } \Delta P_{ZE} = P_{s,Z} - P_{s,E}, \quad (5.5)$$

$$\text{mit } \Delta P_{DZ} = P_{s,D} - P_{s,Z}. \quad (5.6)$$

mit $P_{s,E}$ als der Spontanpolarisation vor der Belichtung, sich zusammensetzend aus den Spontanpolarisationen der Wirtsphase und des E -Isomers des Lem487a. Gleiches gilt für $P_{s,Z}$ und $P_{s,D}$ als die Spontanpolarisationen bei Anwesenheit des Z -Isomers und eines wahrscheinlich gebildeten Dimers D (vgl. nachfolgende Diskussion). Die Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 hängen zum einen mit der Photoisomerisierungsreaktion und zum anderen mit einer möglichen Dimerisierung zusammen. Die Anpassungen nach Gl. 5.4 sind jeweils in den Abbildungen 5.16a und 5.17a als rote Linien dargestellt und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

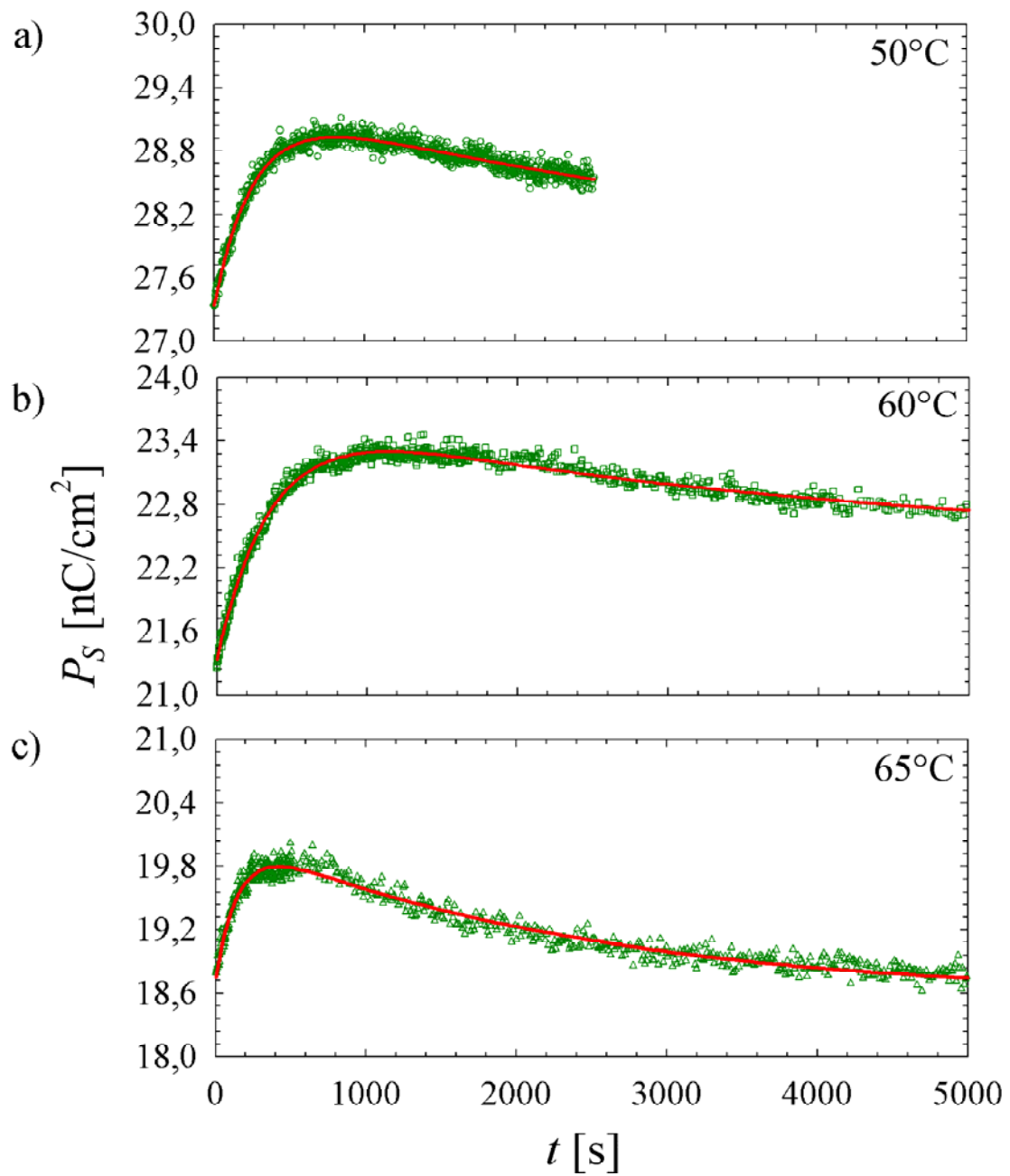


Abb. 5.16: Spontanpolarisation der Mischung T3 während der Belichtung bei $\lambda = 514$ nm und verschiedenen Temperaturen. Die Zeitachse ist auf den Beginn der Belichtung bei $t = 0$ s skaliert. Die roten Linien stellen die Anpassung nach Gl. 5.4 dar. Weitere Erläuterungen siehe Text.

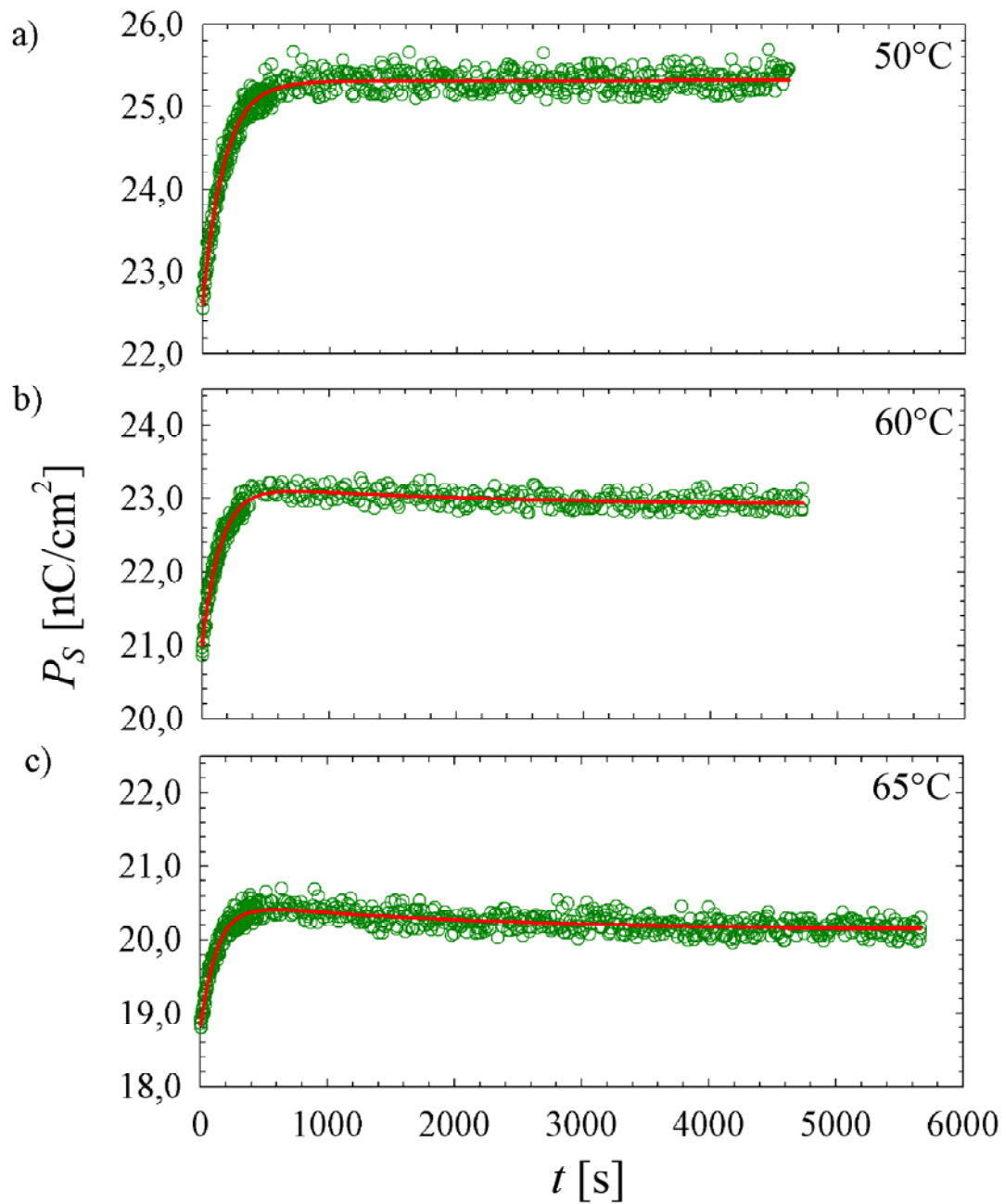


Abb. 5.17: Spontanpolarisation der Mischung T4 während der Belichtung bei $\lambda = 514$ nm und bei verschiedenen Temperaturen. Die Zeitachse ist auf den Beginn der Belichtung bei $t = 0$ s skaliert. Die roten Linien stellen die Anpassung nach Gl. 5.4 dar. Weitere Erläuterungen siehe Text.

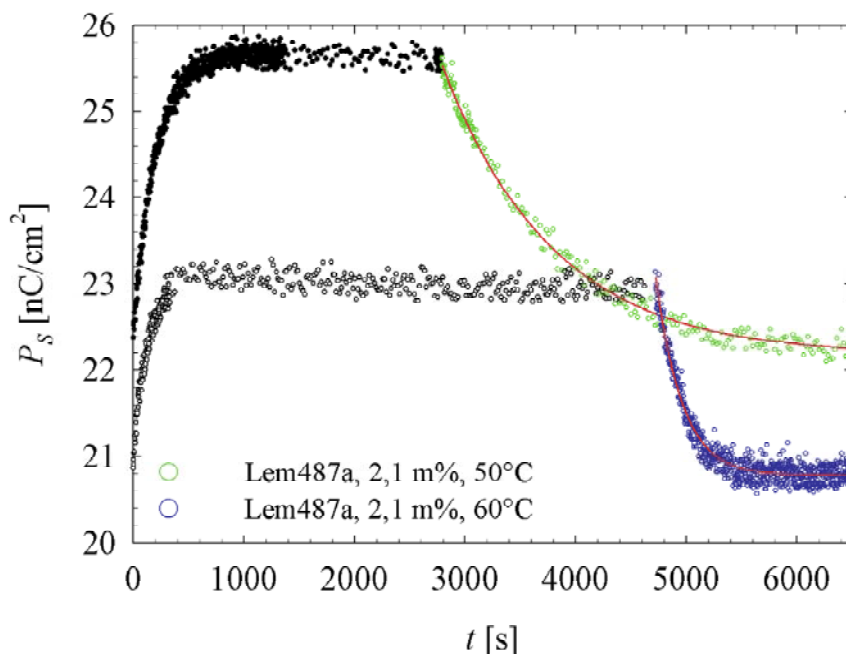
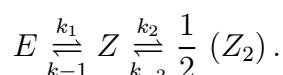


Abb. 5.18: Zeitabhängige Messungen der Spontanpolarisation an der Probe T4. Die schwarzen Punkte zeigen die Dauer der Belichtung bei $\lambda = 514$ nm. Beendigung der Belichtung führt zu einer thermischen $Z \rightarrow E$ Reisoomerisierung, grün dargestellt für 50°C und blau für 60°C . Die roten Linien stellen die besten Anpassungen an ein monoexponentielles Zerfallsgesetz dar.

Nach Lemieux [63] neigen Z -Isomere einiger Thioindigoverbindung zur Dimerisierung. Unter Berücksichtigung einer möglichen Dimerisierung läßt sich das hier gefundene kinetische Verhalten auf der Grundlage des folgenden Modells verstehen:



Es erfolgt in einem ersten Schritt die Photoisomerisierung vom E -Isomer zum Z -Isomer mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 . Die Reisoomerisierung kann mit der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} erfolgen. Ein Maß für die Geschwindigkeit der Photoreaktion liefert λ_1 in Gl. 5.4. Die Z -Isomere können mit Geschwindigkeitskonstante k_2 in einer bimolekularen Reaktion die Z_2 -Dimere bilden, die zurückreagieren können zu Z -Isomeren mit der Geschwindigkeitskonstante k_{-2} . Der Exponent λ_2 in Gl. 5.4 ist mit der Geschwindigkeit der Dimerisierung verknüpft.

Wie in Abb. 5.10 zu sehen ist, verändert sich die Molekülgestalt der Thioindigos bei E/Z Photoisomerisierung kaum. Jedoch unterscheiden sich die molekularen Dipolmomente der E - und Z -Isomere, wie in Abb. 5.19 schematisch dargestellt.

Tab. 5.4: Fitparameter gem. Gl. 4.4 ermittelt für die Mischungen T3 und T4 aus der Anpassung an die kinetischen Daten in Ab. 4.16 (T3) und 4.17 (T4)

	T [°C]	$P_{s,0}$ [nC cm ⁻²]	ΔP_{ZE} [nC cm ⁻²]	λ_1 [ms ⁻¹]	ΔP_{DZ} [nC cm ⁻²]	λ_2 [ms ⁻¹]
T3 :	50	27,3	6,5	6,3	-2,5	0,43
	60	21,3	6,7	5,3	-3,5	0,31
	65	18,8	6,5	5,1	-6,8	0,25
	T [°C]	$P_{s,0}$ [nC cm ⁻²]	$\Delta P'_{ZE}$ [nC cm ⁻²]	λ'_1 [ms ⁻¹]	$\Delta P'_{DZ}$ [nC cm ⁻²]	λ'_2 [ms ⁻¹]
T4 :	50	22,6	4,9	6,1	-2,9	1,6
	60	21,0	5,2	5,2	-3,2	1,2
	65	18,9	5,2	5,4	-3,3	0,9

Die Dipolmomente μ_1 und μ_2 der C=O-Doppelbindungen (vgl. Abb. 5.19) im Thioindigo-Grundgerüst kompensieren sich im Falle des *E*-Isomers nahezu aufgrund gegensätzlicher Richtung. Im *Z*-Isomer zeigen sie in die gleiche Richtung und erhöhen somit das Gesamtdipolmoment des Moleküls im Vergleich zum *E*-Isomer. Das hat zur Folge, daß das *E*-Isomer eine kleine Polarisationskraft hat, wohingegen daß *Z*-Isomer eine große Polarisationskraft aufweist, was dann zu einer Erhöhung der gemessenen Spontanpolarisation führt, es also zu einem positiven photoferroelektrischen Effekt kommt. Im Thioindigodimer Z_2 können die Moleküle so aggregieren, daß es makroskopisch wieder zu einer Kompensation der Dipolmomente kommt. Durch die Bildung der Z_2 -Dimere wird die Polarisationskraft dann wiederum verringert und es kommt zu einem kleineren oder sogar negativen photoferroelektrischen Effekt.

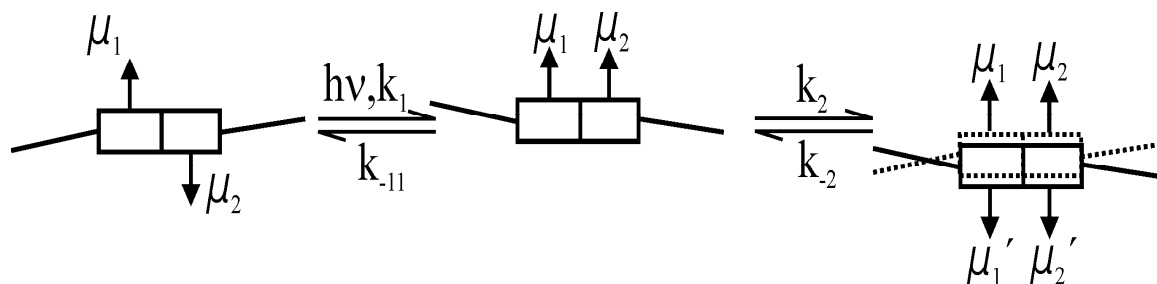


Abb. 5.19: Schematische Darstellung der *E/Z* Photoisomerisierung und Dimerisierung der Thioindigomoleküle zu Z_2 . μ_1 und μ_2 sind die Dipolmomente der C=O-Bindungen im Thioindigogrundgerüst. Erläuterungen siehe Text.

Die gemessene Spontanpolarisation hängt in erster Näherung linear von den Konzentrationen der in der Phase vorliegenden Dotierstoffmoleküle ab:

$$P_s = P_{s,0} + a_E [E] + a_Z [Z] + a_D [Z_2], \quad (5.7)$$

mit $P_{s,0}$ als der Spontanpolarisation der Wirtsphase und a_E , a_Z , a_D als Kopplungskoeffizienten. Die Gesamtkonzentration c_0 der Thioindigomoleküle läßt sich während der Reaktion immer mit:

$$[E] + [Z] + \frac{1}{2} [Z_2] = c_0 \quad (5.8)$$

zusammenfassen.

Wenn nun die E/Z Photoreaktion immer den schnelleren Reaktionsschritt darstellt, mit:

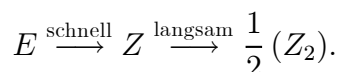
$$k_1, k_{-1} > k_2, k_{-2}, \quad (5.9)$$

und außerdem wegen des erhöhten Dipolmoments (vgl. Abb. 4.19):

$$a_Z > a_E, a_D, \quad (5.10)$$

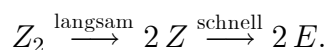
dann können folgende Überlegungen angestellt werden:

- Beim Einschalten des Lichts bildet sich das Z -Isomer recht schnell, reagiert aber nur langsam zum Z_2 -Dimer:



Es kommt zunächst zu einem Anstieg der Zwischenproduktkonzentration $[Z]$ wie auch der spontanen Polarisation P_s bis zu einem Maximum, wobei der spätere Abfall durch den Zerfall von $[Z]$ infolge der Dimerisierung bestimmt wird (Abb. 5.16 und 5.17).

- Beim Ausschalten des Lichts kommt es zu einer relativ langsamen Dissoziation, die der schnellen $Z \rightarrow E$ Reisoomerisierung vorgelagert ist. Die Z -Isomere reagieren dann praktisch sofort zu den E -Isomeren ab.



Die Geschwindigkeit wird durch die Dissoziation $Z_2 \rightarrow 2Z$ bestimmt und es kommt daher zu einem monoexponentiellen Abfall in P_s (siehe Abb. 5.18). Die Reisoomerisierung ohne Belichtung wird durch eine höhere Temperatur deutlich beschleunigt ($\tau_{50} = 1025$ s und $\tau_{60} = 350$ s).

Zur Überprüfung der getroffenen Aussagen wurden die Messungen bei verdoppelter Thioindigokonzentration (Mischung T4, Abb. 5.17) durchgeführt. Dadurch muss sich die Geschwindigkeit der bimolekularen Dimerisierungsreaktion vervierfachen. Für die Zeitkonstanten ist demnach zu erwarten:

$$\lambda'_1 \approx \lambda_1 \text{ (const.)} \quad (5.11)$$

$$\lambda'_2 \approx 4\lambda_2. \quad (5.12)$$

Die aus den Anpassungen an die experimentellen Daten erhaltenen Fitparameter, die in Tab. 5.4 zusammengefasst sind, ist dieses Verhalten eindeutig zu erkennen.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die Dimerisierung qualitativ belegt werden konnte anhand der korrekten c_0 -Abhängigkeit. Eine vollständige quantitative Analyse ist allerdings kaum möglich, da mit vier Geschwindigkeitskonstanten (k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}) und drei Kopplungskonstanten (a_E, a_Z, a_D) zu rechnen ist. Weiterhin ist relativ unklar, wie genau die Rückreaktion beim Ausschalten des Lichts erfolgt. Denkbar ist auch ein direktes Zerfallen der Dimere Z_2 in E_2 , da der Platzbedarf bei der Isomerisierung aufgrund der sich kaum ändernden Molekülgestalt relativ gering ist. Klar und eindeutig ist allerdings, daß ein im Vergleich zu den Azobenzolen vollständig anderer Reaktionsmechanismus durchlaufen wird.

5.4 Stilbene

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen von E - und Z -Stilbenzusätzen auf die Struktur von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen untersucht und mit den vorangegangenen Ergebnissen der Azobenzolderivate und der Thioindigoderivate verglichen. Wie schon in Kap. 1.3.1 erläutert, zeigen Stilbene und dessen Derivate E/Z Photoisomerisation mit der Besonderheit, daß die $Z \rightarrow E$ "Rück" isomerisation nur auf photochemischem Wege erfolgen kann (siehe Abb. 5.20) Dies bringt den Vorteil, daß elektro-optische und röntgenographische Messungen an Mischungen mit entweder dem E -Stilben oder dem Z -Stilben ohne gleichzeitige Belichtung gezielt durchgeführt werden können. Daher wurden mehrere unterschiedliche Mischungen flüssigkristalliner Wirtsphasen mit jeweils einem Isomer des Stilbens untersucht. Leider fanden sich keine 4,4'-substituierten Stilbenderivate mit ausreichender Löslichkeit in den Wirtsphasen. Daher beschränken sich die weiteren Untersuchungen auf den Stilbengrundkörper. Sowohl das E -Stilben als auch das Z -Stilben zeigten die besten Löslichkeiten in den technischen FLC-Mischungen Felix 017/100 und ZLI 5014-100 und der flüssigkristallinen Reinkomponente DA7.

5.4.1 Einfluß von *E*- und *Z*-Stilbenzusätzen auf die Ordnungsparameter der Wirtsphasen

An verschiedenen Mischung von *E*- und *Z*-Stilbenzusätzen mit ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen wurden die spontane Polarisierung P_s und der Direktorneigungswinkel θ temperaturabhängig gemessen. Folgende Mischungen wurden hergestellt:

FE1: Felix 017/100 / *E*-Stilben im Verhältnis 97,0 : 3,0 Massen-%, $T_c = 67,0^\circ\text{C}$.

FE2: Felix 017/100 / *E*-Stilben im Verhältnis 95,7 : 4,3 Massen-%, $T_c = 73,5^\circ\text{C}$.

FZ1: Felix 017/100 / *Z*-Stilben im Verhältnis 97,1 : 2,9 Massen-%, $T_c = 76,5^\circ\text{C}$.

ZLE: ZLI 5014-100 / *E*-Stilben im Verhältnis 98,2 : 1,8 Massen-%, $T_c = 60,5^\circ\text{C}$.

ZLZ: ZLI 5014-100 / *Z*-Stilben im Verhältnis 97,5 : 2,5 Massen-%, $T_c = 59,8^\circ\text{C}$.

Ergänzend zu den Mischungen mit den technischen FLC-Mischungen als Wirtsphasen wurden Mischungen mit DA7 als flüssigkristalliner Reinsubstanz realisiert:

DE: DA7 / *E*-Stilben im Verhältnis 98,2 : 1,8 Massen-%, $T_c = 68,9^\circ\text{C}$.

DZ: DA7 / *Z*-Stilben im Verhältnis 98,2 : 1,8 Massen-%, $T_c = 77,0^\circ\text{C}$.

Darüber hinaus wurden die Ordnungsparameter $P_s(T)$ und $\theta(T)$ der undotierten Flüssigkristallmischungen (Felix 017/100 und ZLI 5014-100) gemessen.

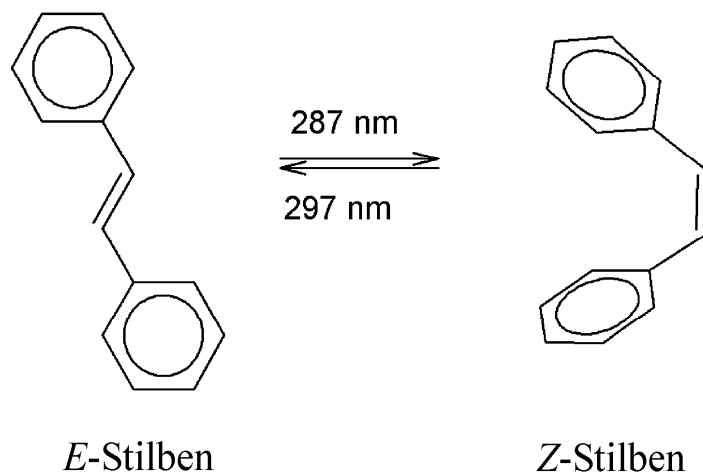


Abb. 5.20: *E/Z*-Photoisomerisierung des Stilbens.

In Abb. 5.21 sind die temperaturabhängigen Messungen der Spontanpolarisation für Felix 017/100 und die korrespondierenden Mischungen dargestellt. Abb. 5.22 zeigt die entsprechenden Messungen des Direktorneigungswinkels θ . Bei allen Messungen wurde eine Aufheizrate von 0,25 K/min verwendet. Während dieses Aufheizens wurden alle 12 s Messungen von P_s bzw. θ vorgenommen, so daß Meßwerte mit einer formalen Temperaturauflösung von 0,05 K erhalten wurden.

Auffällig und bemerkenswert ist die Tatsache, daß im Falle der Dotierung mit *E*-Stilben (grüne Kurven) sehr viel größere Verschiebungen der SmA*-SmC* Phasentübergangstemperatur T_c zu kleineren Temperaturen festzustellen sind (vgl. Abb. 5.21a), als bei der Dotierung mit *Z*-Stilben (rote Kurve). Mit zunehmender Menge an *E*-Stilben vergrößert sich die Differenz zu T_c der FLC-Mischung Felix 017/100. Bei einer Auftragung der spontanen Polarisation gegen die Temperaturdifferenz $T - T_c$ (Abb. 5.21b) ist weiterhin erkennbar, daß die Dotierung mit *Z*-Stilben zu keinen nennenswerten Änderungen im Verlauf von P_s im Vergleich zur undotierten Probe führt. Hingegen führt die Dotierung mit *E*-Stilben zu einem deutlich flacheren Temperaturverlauf. Dieses gilt auch für die gemessenen Tiltwinkel $\theta(T)$. In Abb. 5.22 sind diese für die undotierte Probe und für die Mischungen FE1 und FZ1 gegen die relative Temperatur $T - T_c$ aufgetragen. Sehr deutlich ist, daß die Dotierung mit *Z*-Stilben praktisch keine Änderungen in $\theta(T - T_c)$ im Vergleich zur undotierten Probe ergibt. Die Dotierung mit dem *E*-Stilben führt auch hier zu signifikanten Änderungen. Die gemessenen Tiltwinkel der Probe FE1 liegen im gesamten betrachteten Temperaturbereich immer deutlich unter denen des undotierten Felix 017/100 und der Probe FZ1.

Diese Ergebnisse werden auch durch die Messungen mit der FLC-Mischung ZLI 5014-100 bestätigt. In Abb. 5.23 sind die temperaturabhängigen Spontanpolarisationen $P_s(T)$ dargestellt und in Abb. 5.24 die Tiltwinkel θ der undotierten Probe (schwarz), der mit *E*-Stilben versetzten Mischung ZLE (grün) und der mit *Z*-Stilben dotierten Probe ZLZ (rot).

Die Phasentübergangstemperaturen der dotierten Mischungen ZLE und ZLZ liegen sehr dicht beieinander bei ca. 60°C. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die mit *Z*-Stilben dotierte Probe einen wesentlich höheren Anteil an Stilben aufweist (2,5 Massen-%) als die mit *E*-Stilben dotierte (1,8 Massen-%). Bei gleicher Dotierstoffkonzentration sollte also auch hier die T_c -Verschiebung im Falle des *Z*-Isomers kleiner ausfallen als für das *E*-Isomer. Damit fügen sich diese Ergebnisse gut in das für die Mischungen mit Felix 017/100 gefundene Bild ein. Analoges gilt für die gemessenen Tiltwinkel $\theta(T)$. Bei Normierung auf $T - T_c$ (5.24b) zeigt sich, daß auch hier $\theta(T - T_c)$ der mit *Z*-Stilben dotierten Probe den gleichen Verlauf wie $\theta(T - T_c)$ der undotierten Probe aufweist. Die Mischung ZLE zeigt im gesamten betrachteten Temperaturbereich immer niedrigere Werte von θ als ZLZ und die undotierte Mischung.

Die Messungen an den Mischungen mit DA7 als flüssigkristalliner Wirtsphase erwiesen sich als schwierig durchführbar, denn eine einheitliche Orientierung der Proben war in den EHC-Zellen kaum möglich. Daher werden hier auch nur die $P_s(T)$ -Messungen gezeigt werden (siehe Abb. 5.25). Im wesentlichen werden aber auch hier die Ergebnisse der

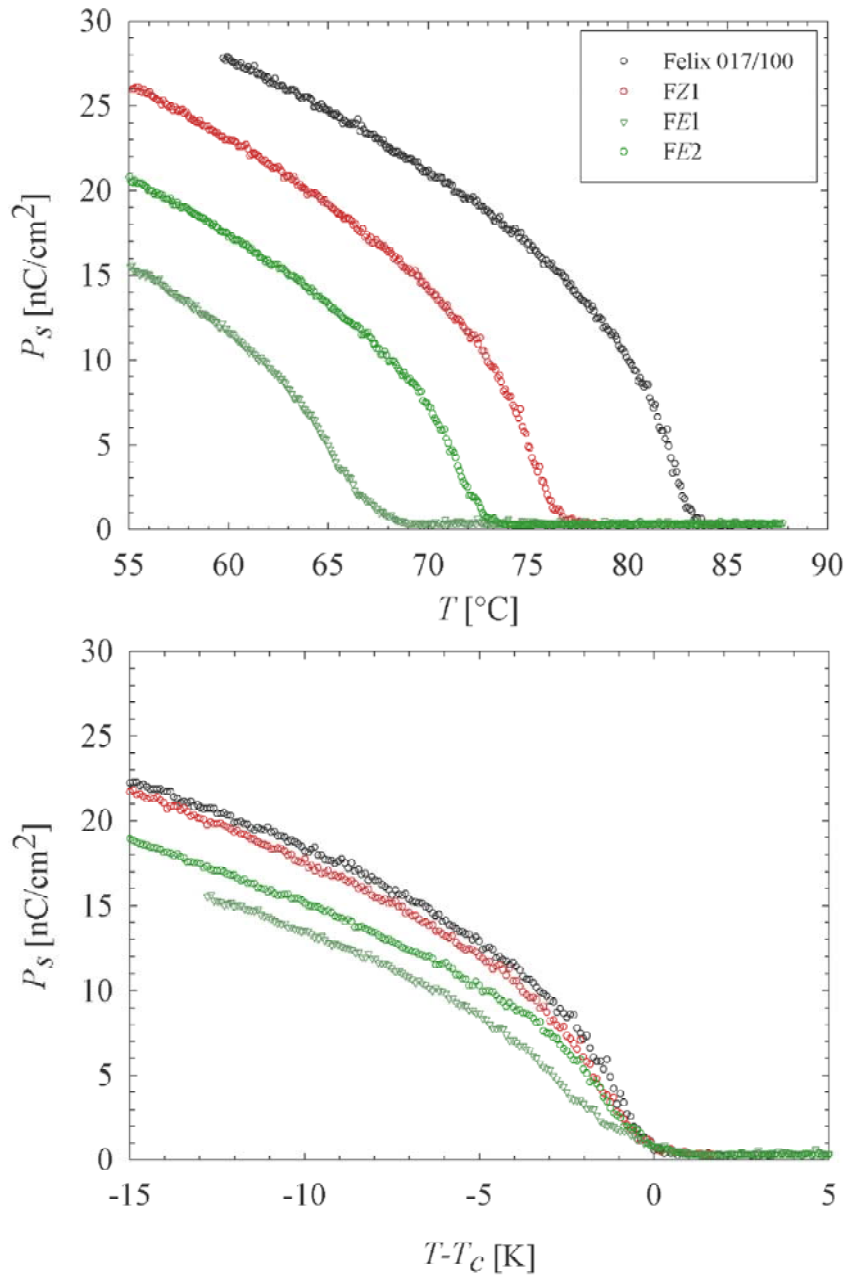


Abb. 5.21: Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der ferroelektrischen Mischungen Felix 017/100 (schwarz), FE1 (dunkelgrün), FE2 (hellgrün) und FZ1 (rot). Die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur T_c ist im Falle der mit E -Stilben dotierten Proben sehr viel größer als bei der mit Z -Stilben dotierten Probe (a). Bei Normierung auf $T - T_c$ zeigt sich, daß undotierte Probe und mit Z -Stilben dotierte Probe einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen, wohingegen die Spontanpolarisation der mit E -Stilben dotierten Probe deutlich abweicht (b) und vergleichsweise kleinere P_s -Werte aufweist. Erläuterungen siehe Text.

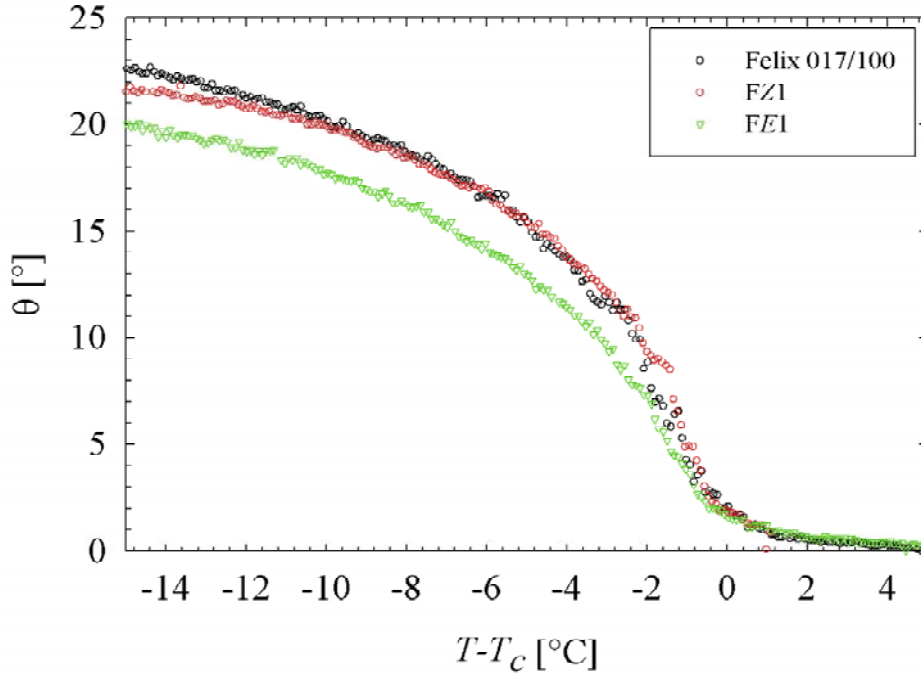


Abb. 5.22: Temperaturabhängige Messungen des Tiltwinkels θ der ferroelektrischen Mischungen Felix 017/100 (schwarz), FE1 (dunkelgrün), FE2 (hellgrün) und FZ1 (rot). Bei Verschiebung auf $T - T_c$ zeigt sich, daß undotierte Probe und mit Z-Stilben dotierte Probe einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen, wohingegen der Tiltwinkel der mit E-Stilben dotierten Probe FE1 deutlich abweicht und einen flacheren Verlauf zeigt. Erläuterungen siehe Text.

stilbendotierten technischen FLC-Mischungen bestätigt.

Da sowohl das reine DA7 als auch seine Mischungen mit E- und Z-Stilben einen ausgeprägten elektroklinen Effekt zeigen, ist die Bestimmung der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur erschwert. Dennoch unterstreichen die P_s -Messungen die vorangegangenen Untersuchungen, da die Mischung DZ einen dem reinen DA7 weitgehend ähnlichen $P_s(T - T_c)$ -Verlauf zeigt. Im Falle der Mischung DE werden im gesamten betrachteten $T - T_c$ -Bereich ausschließlich kleinere P_s -Werte als beim reinen DA7 und DZ gemessen. Die hier vorgestellten Messungen mit den beiden Stilbenisomeren zeigen deutliche Unterschiede zu den vorangegangenen Messungen zum photoferroelektrischen Effekt an azobenzol- und thioindigodotierten Systemen. Erstaunlich ist, daß die Beimengung des eher stäbchenförmigen E-Stilbens zu einer erheblichen Störung der flüssigkristallinen Ordnung führt. Dies wird durch die besonders starken Verschiebungen der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen deutlich (über 15 K im Falle der Probe FE2). Die eher gewinkelten Z-Stilbene beeinflussen - im Gegensatz zu den Z-Isomeren der Azobenzolderivate - die flüssigkristalline Ordnung sehr viel weniger. Es kommt zwar zu einer Verschiebung der Phasenübergangstemperatur, die aber immer weit geringer ausfällt als

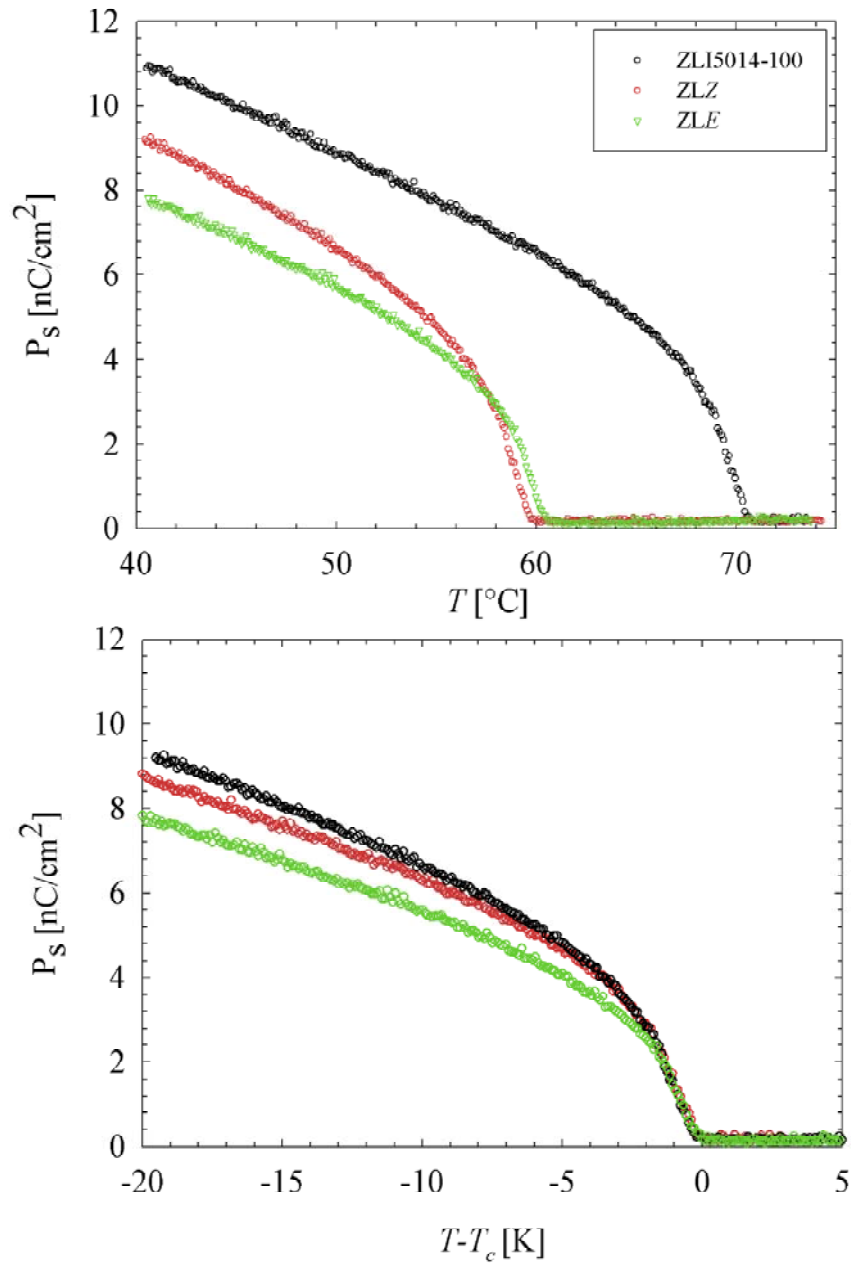


Abb. 5.23: Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s der ferroelektrischen Mischungen ZLI 5014-100 (schwarz), ZLE (hellgrün) und ZLZ (rot). Die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur T_c ist im Falle der mit E -Stilben dotierten Proben beinahe so groß wie bei der mit Z -Stilben dotierten Probe (a), bei allerdings 30% geringerer Stoffkonzentration. Bei Normalisierung auf $T - T_c$ zeigt sich, daß undotierte Probe und mit Z -Stilben dotierte Probe einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen, wohingegen die Spontanpolarisation der mit E -Stilben dotierten Probe niedriger verläuft (b).

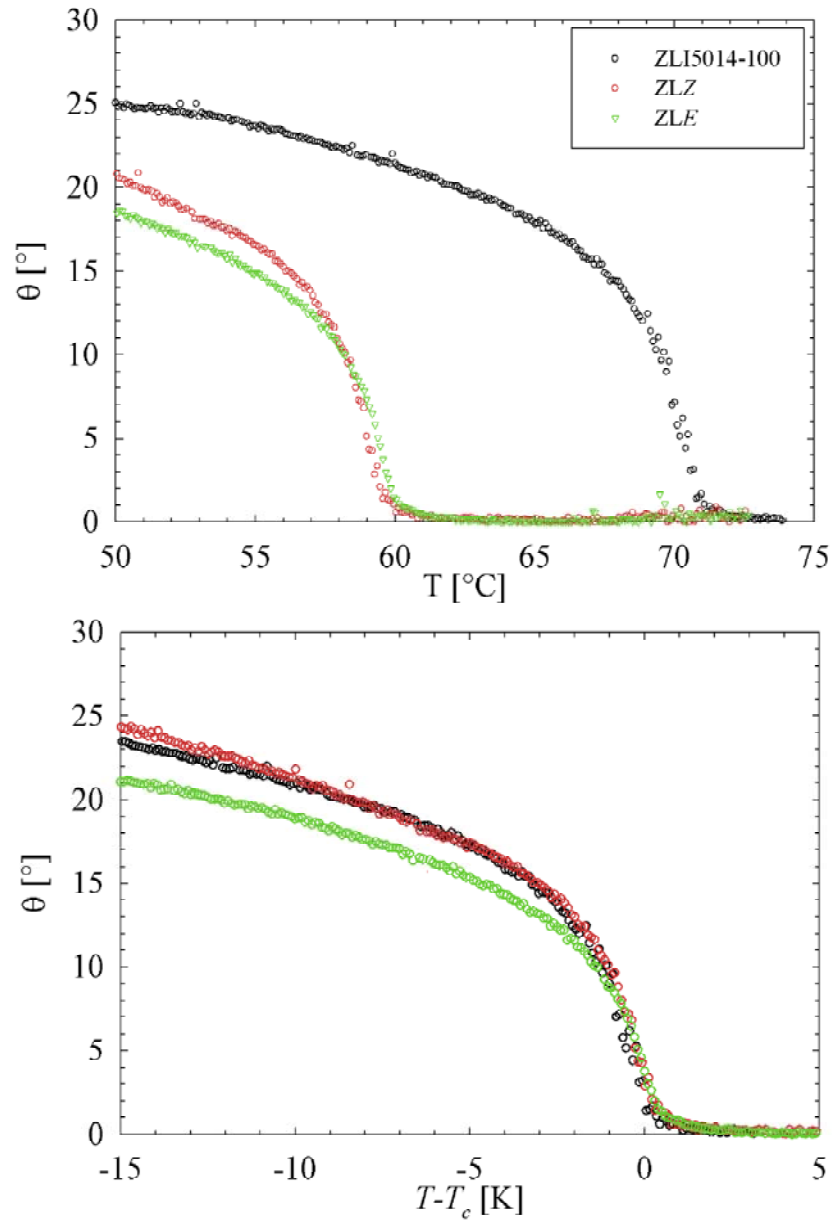


Abb. 5.24: Temperaturabhängige Messungen des Tiltwinkels θ der ferroelektrischen Mischungen ZLI 5014-100 (schwarz), ZLE (hellgrün) und ZLZ (rot). Die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur T_c ist im Falle der mit E -Stilben dotierten Proben beinahe so groß wie bei der mit Z -Stilben dotierten Probe (a), bei allerdings 30% geringerer Stoffkonzentration. Bei Normalisierung auf $T - T_c$ zeigt sich, daß undotierte Probe und mit Z -Stilben dotierte Probe einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen, wohingegen die Spontanpolarisation der mit E -Stilben dotierten Probe niedriger verläuft (b).

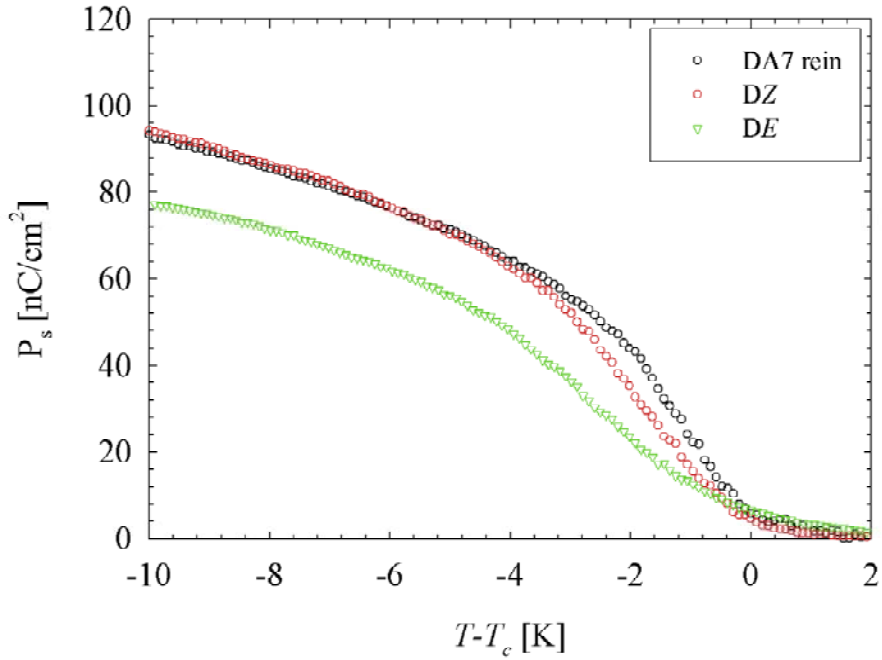


Abb. 5.25: Temperaturabhängige Messungen der spontanen Polarisation P_s augetragen gegen $T - T_c$ der ferroelektrischen Reinsubstanz DA7 (schwarz) und der Stilbenmischungen DA7- E (hellgrün) und DA7- Z (rot). Es zeigt sich, daß undotierte Probe und mit Z -Stilben dotierte Probe einen nahezu gleichen Verlauf aufweisen, wohingegen die Spontanpolarisation der mit E -Stilben dotierten Probe deutlich abweicht (b). Erläuterungen siehe Text.

bei den mit E -Stilben dotierten Proben und darüberhinaus den relativen Temperaturverlauf $P_s(T - T_c)$, $\theta(T - T_c)$ kaum verändert.

Besonders auffallend sind die beachtlichen isomerenabhängigen Änderungen im Tiltwinkel θ . Während es bei Zugabe von Z -Isomer kaum Änderungen im Vergleich zum reinen Flüssigkristall gibt, bewirken E -Stilbenzugaben erhebliche Änderungen in θ zu niedrigeren Werten. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Zugabe von Z -Stilben zu flüssigkristallinen Wirtssystemen führt zu einer Verschiebung ΔT_c der Phasenübergangstemperatur. Änderungen der Ordnungsparameter $\Delta P_s(T)$ und $\Delta \theta(T)$ hängen nur von dem *sekundären* Effekt der T_c -Verschiebung ab (vgl. sekundärer photoferroelektr. Effekt, Abb. 2.14).
2. Zugabe von E -Stilben führt sogar zu größeren Verschiebungen in T_c als beim Z -Stilben. Zu dieser beträchtlichen Absenkung der Phasenübergangstemperatur kommt eine deutliche Abflachung im Verlauf von $P_s(T - T_c)$ und $\theta(T - T_c)$ (vgl. primäre photoferroelektr. Effekt, Abb. 2.14).

5.4.2 Röntgenographische Untersuchungen

Mithilfe von röntgenographischen Kleinwinkelmessungen wurden die smektischen Schichtdicken in mehreren Mischungen von Felix 017/100 und Stilbenzusätzen temperaturabhängig untersucht. Folgende Mischungen wurden hergestellt:

FE1: Felix 017/100 / *E*-Stilben im Verhältnis 97,0 : 3,0 Massen-%, $T_c = 67,0^\circ\text{C}$.

FZ1: Felix 017/100 / *Z*-Stilben im Verhältnis 97,1 : 2,9 Massen-%, $T_c = 76,5^\circ\text{C}$.

FZ2: Felix 017/100 / *Z*-Stilben im Verhältnis 98,0 : 2,0 Massen-%, $T_c = 77,4^\circ\text{C}$.

FZ3: Felix 017/100 / *Z*-Stilben im Verhältnis 99,0 : 1,0 Massen-%, $T_c = 78,0^\circ\text{C}$.

Zum Vergleich wurde ebenfalls die undotierte FLC-Mischung Felix 017/100 untersucht. Die Kleinwinkelmessungen aller Mischungen sind in Abb. 5.26 zusammengefasst.

Die erhaltenen smektischen Schichtdicken d (vgl. Gl. 4.5) wurden gegen die Temperaturdifferenz $T - T_c$ aufgetragen, mit T_c als der SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur. In der SmA* Phase ($T - T_c > 0$) zeigten die smektischen Schichtdicken aller Mischungen einen linearen Temperaturverlauf. Es wurde immer ein leichter Anstieg bis zum Phasenübergang in die SmC* Phase beobachtet. Bei weiterem Abkühlen in die SmC* Phase

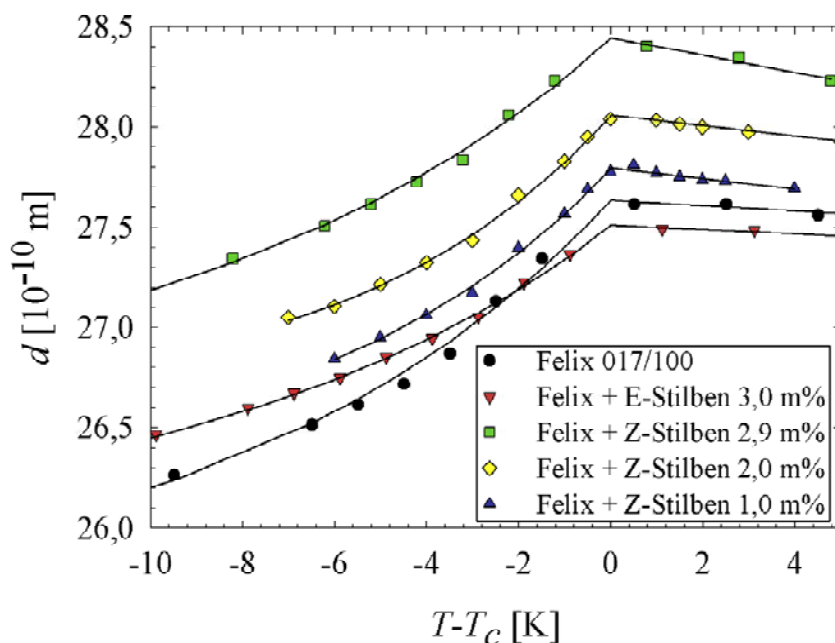


Abb. 5.26: Smektische Schichtdicken als Funktion der relativen Temperatur $T - T_c$ der FLC-Mischung Felix 017/100 und seinen Mischungen mit *E*- oder *Z*-Stilben. Der SmA*-SmC* Phasenübergang ist ein regulärer, mit Schichtschumpfung.

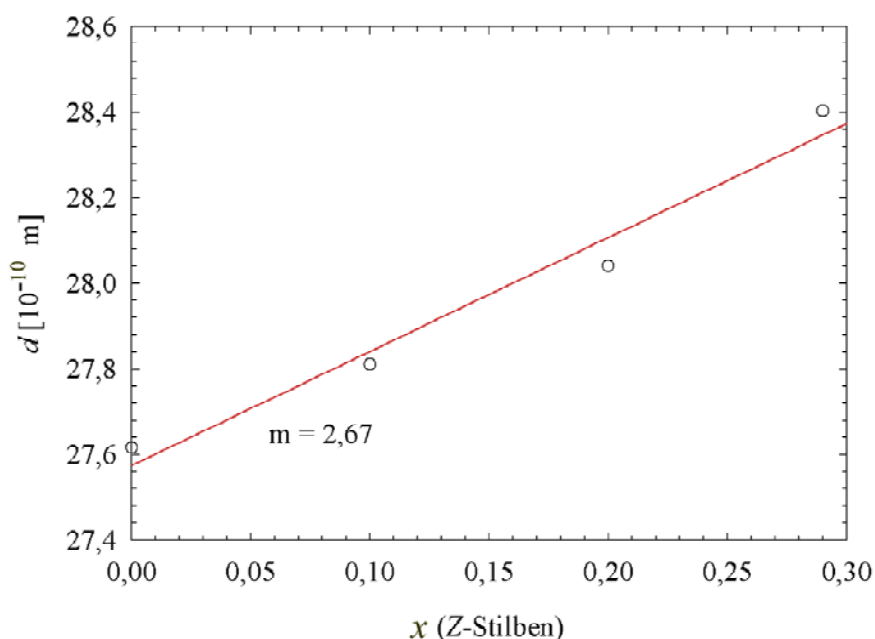


Abb. 5.27: Zunahme der smektischen Schichtdicke bei Dotierung des Felix 017/100 mit zunehmender Menge an *Z*-Stilben. Es kommt zu einem linearen Anstieg mit der Steigung $m = 2,67 \text{ \AA}$.

($T - T_c < 0$) sinken die Schichtdicken d infolge des zunehmenden Tiltwinkels kontinuierlich. Bei allen Mischungen kommt es demzufolge zu einem regulären SmA^* - SmC^* Phasenübergang mit Schichtschumpfung. Interessant ist, daß in der SmA^* Phase die Schichtdicke der Mischung *FE1* immer um ca. $0,1 \text{ \AA}$ *kleiner* ist als die der reinen FLC-Mischung Felix 017/100. Die mit *Z*-Stilben dotierten Proben *FZ1* - *FZ3* zeigen hingegen höhere Schichtdicke als das reine Felix 017/100. Mit zunehmender Menge an *Z*-Stilben steigt die Schichtdicke der smektischen Schichten in der SmA^* Phase an. In Abb. 5.27 ist diese lineare Schichtdickenzunahme mit zunehmendem Gehalt an *Z*-Isomer dargestellt. Die starken Schichtdickenänderungen, abhängig vom beigegebenen Stilbenisomer und dessen Molenbruch, geben einen Hinweis auf eine sogenannte Mikrophasensegregation. Im Falle der mit *E*-Stilben dotierten Probe *FE1* passt sich das im Vergleich zu den Molekülen der FLC-Mischung sehr viel kürzere Stilbenisomer in die smektischen Schichten ein. Da die smektische Schichtdicke d in einfachster Näherung von der Längsausdehnung der Moleküle abhängt und sich aus diesen additiv zusammensetzt nach:

$$d = x_1 d_1 + x_2 d_2, \quad (5.13)$$

mit x_1 und x_2 als Molenbrücher, verringert ein sehr viel kleineres Molekül die effektive Schichtdicke [64]. Im Falle der *Z*-Stilbene kommt es offensichtlich zu einer Mikropha-

sensegregation (siehe Abb. 5.28b). Die gewinkelten Z -Isomere wandern aus der smektischen Schicht heraus und erhöhen damit die röntgenographisch beobachtete Periodizität (Schichtdicke) in z -Richtung.

Die Röntgenkleinwinkelmessungen bestätigen die in Kap. 4.4.1 gefundenen Zusammenhänge. Die durch Mikrophasensegregation gebildeten "Stilben-Schichten" sind wegen des niedrigen Gesamtgehaltes an Stilben im Verhältnis zu den smektischen Schichten sehr dünn. Die hierin lokalisierten Z -Stilbene liefern keinen Beitrag zu den smektischen Ordnungsparametern P_s und θ in den smektischen Schichten der SmC* Phase. Daher entsprechen die gemessenen Tiltwinkel der mit Z -Stilben dotierten Phasen denen der undotierten Wirtsphasen. Die kleinen Differenzen $\Delta P_s(T)$ können anhand der schematischen Abb. 5.29 erklärt werden. Die durch Stilbensschichten bedeckten Teile der Elektrodenfläche leisten keinen Beitrag zur Spontanpolarisation, wonach sich diese - über die gesamte Elektrodenfläche gemittelt - effektiv reduziert.

Dennoch kann noch nicht abschließend erklärt werden, warum das E -Stilben einen derart dramatischen Einfluß auf beide Ordnungsparameter und auf die flüssigkristalline Ordnung der Wirtsphase hat. Eindeutig ist aber der klare Unterschied zu den Azobenzolen, wo die E -Isomere praktisch keinen Einfluß auf die Ordnungsparameter P_s und θ der Mischungen hatten.

5.4.3 Dielektrische Spektroskopie

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie wurden Tiltwinkelfluktuationen (vgl. Abb. 4.5) der ferroelektrischen Mischungen von Felix 017/100 und Stilbenzusätzen untersucht. Es wurden wieder die folgenden Mischungen untersucht:

FE1: Felix 017/100 / E -Stilben im Verhältnis 97 : 3 Massen-%.

FZ1: Felix 017/100 / Z -Stilben im Verhältnis 97,1 : 2,9 Massen-%.

Ebenfalls wurde die undotierte FLC-Mischung Felix 017/100 untersucht. In Abb. 5.30 sind die aufgenommenen Absorptionsspektren der unterschiedlichen Mischungen bei einer Zelldicke von 4 μm und angelegten DC-BIAS-Spannung von 0 und 6 V in Abhängigkeit der Temperatur und der Frequenz der angelegten Wechselspannung dargestellt.

Bei einem DC-Feld von 0 V/m ist ausschließlich die Goldstonemode in der SmC* Phase erkennbar (5.30a, b und c), bei der Feldstärke von $E_0 = 1,5 \text{ MV/m}$ ($U_{DC} = 6 \text{ V}$) ist eine schwache, aber klar zu erkennende Softmode am SmA*-SmC* Phasenübergang sichtbar. Bei kleinen Frequenzen tritt stets ein Rauschen auf, das auf die ionische Leitfähigkeit der Probe zurückzuführen ist. Da jede Probe eine gewisse ionische Leitfähigkeit besitzt, ist dieses Rauschen unvermeidlich. Daher wurde die Frequenzachse für die Spektren stets so skaliert, daß das Rauschen weitgehend abgeschnitten wurde. Qualitativ zeigen sich bei angelegtem DC-BIAS deutliche Unterschiede zwischen den beiden mit E - oder Z -Stilben dotierten Proben. Die mit E -Stilben dotierte Probe FE1 (Abb. 5.30d) zeigt eine sehr viel

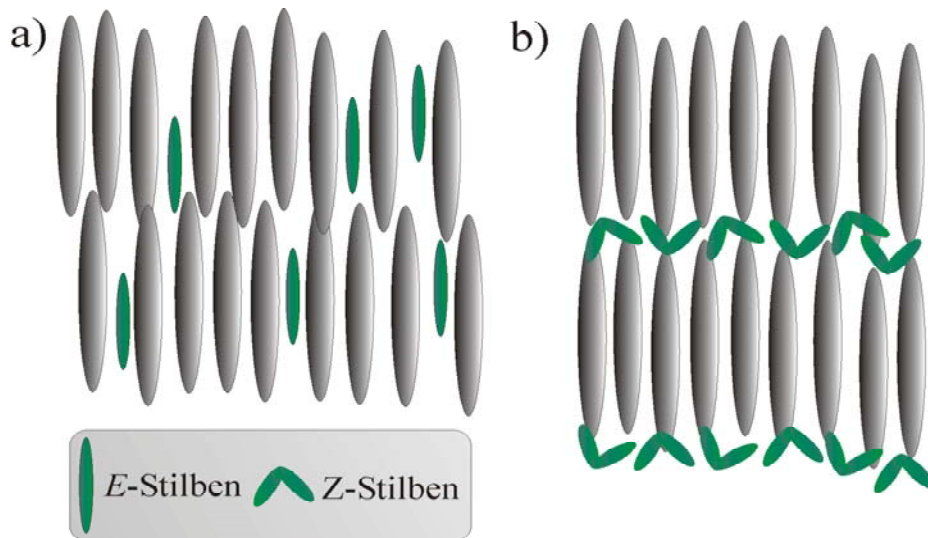


Abb. 5.28: Schematische Darstellung der Stilbenisomere in den smektischen Schichten der SmA* Phase. In (a) passen sich die *E*-Isomere in die Schichtstruktur ein. Mit den gewinkelten *Z*-Isomere kommt es zu einer Mikrophasensegregation und sie wandern aus der smektischen Schichten (b).

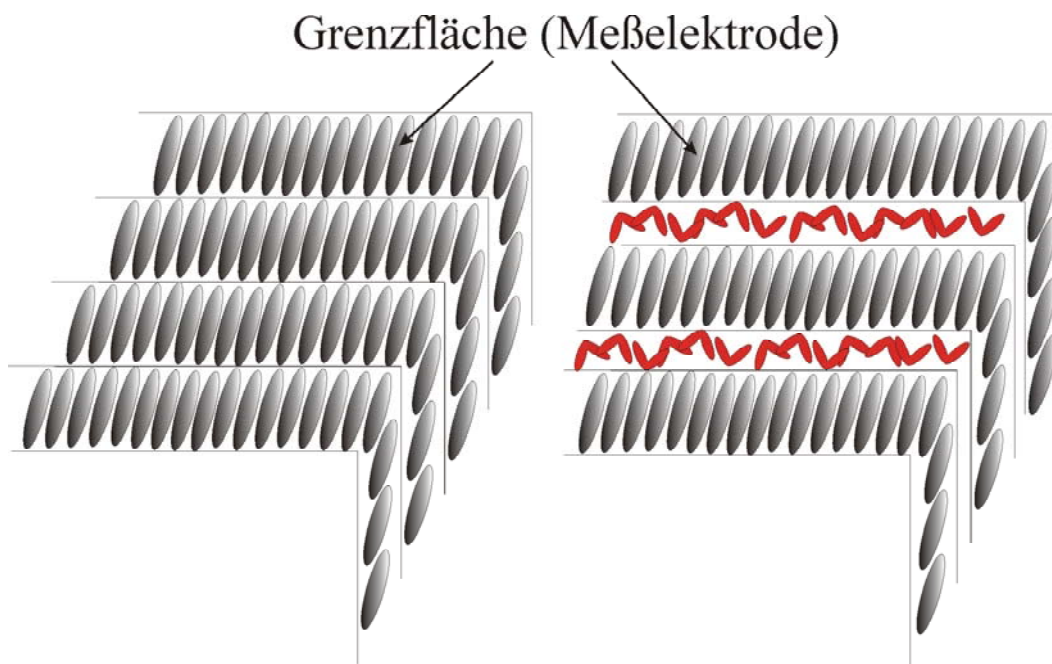


Abb. 5.29: Schematische Darstellung der bookshelf-Anordnung smektischer Schichten in den Meßzellen. Die *Z*-Stilbenisomere (rechts) wandern aus den smektischen Schichten. Dadurch wird die mit smektischen Schichten "bedeckte" Oberfläche kleiner. Erläuterungen siehe Text.

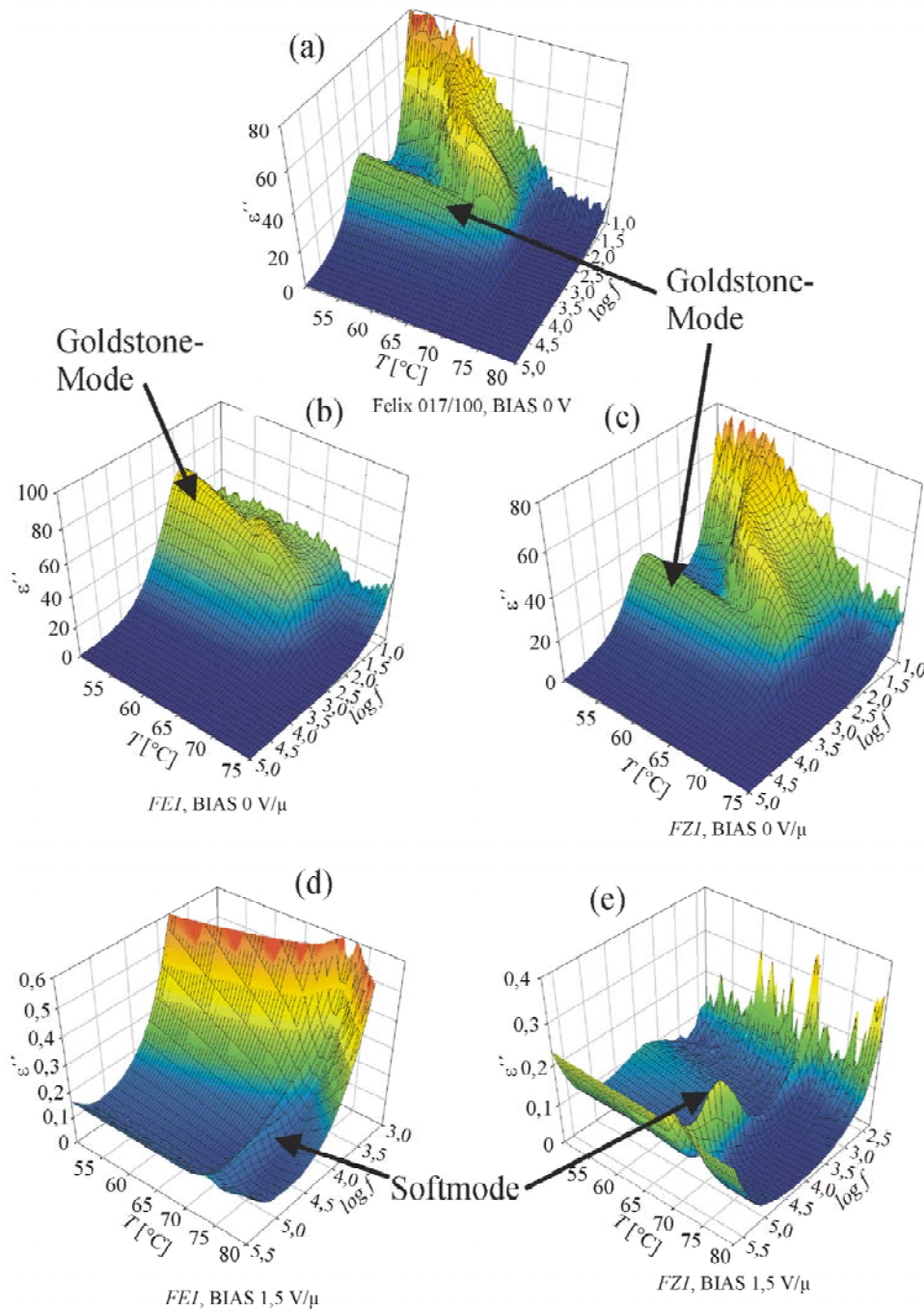


Abb. 5.30: Absorptionsspektren (ϵ'') in Abhängigkeit der Temperatur T und der Frequenz f der angelegten Wechselspannung für die FLC-Mischungen Felix 017/100 (a), FE1 (b) und FZ1 (c). In der SmC* Phase ist deutlich die (dominierende) Goldstone-Mode erkennbar. Zu deren Unterdrückung wurde ein DC-BIAS von $1,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ angelegt im Falle der Mischungen FE1 (d) und FZ1 (e). Dadurch wird in beiden Fällen die Softmode sichtbar. Weitere Erläuterungen siehe Text.

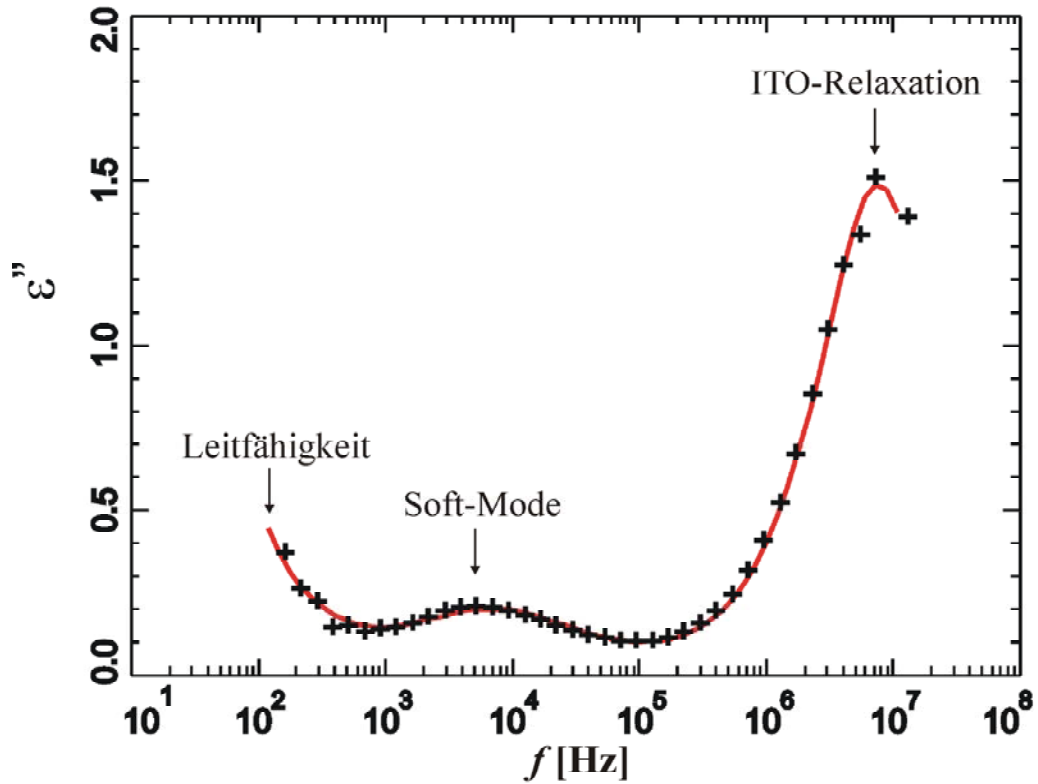


Abb. 5.31: Absorptionsspektrum $\epsilon''(f)$ der Mischung FE1 bei einer Temperatur $T = 61^\circ\text{C}$ mit exemplarischer Anpassung nach einer Debye-Relaxation (rote Linie). Im Bereich niedriger Frequenzen (10^2 Hz) verursacht die Leitfähigkeit der Probe einen Anstieg in ϵ'' , bei höheren Frequenzen (10^7 Hz) ist die ITO-Relaxation erkennbar. Die Softmode zeigt ein Maximum bei einer Frequenz von etwa $6 \cdot 10^3$ Hz und $\epsilon'' \approx 0,2$.

höhere Leitfähigkeit als die mit Z -Stilben dotierte Probe FZ1 (Abb. 5.30e). Die Softmode ist bei FZ1 viel deutlicher sichtbar als bei FE1, was aber zum Teil auch mit der unterschiedlichen Skalierung der ε'' -Achse zusammenhängt. Um eindeutiger Aussagen zu treffen, wurden die Spektren mit dem Programm WinFit (vgl. Kap. 3.4) nach einer Havriliak-Negami-Relaxation angepaßt (vgl. Gl. 4.25). Es zeigte sich, daß für die beiden Verbreiterungsparameter ζ und β galt: $\zeta = \beta = 1$. Somit vereinfacht sich die Anpassung zu einer Debye-Relaxation (vgl. Gl. 4.22). Abb. 5.31 zeigt die Anpassung an die experimentellen Daten anhand der Mischung FE1 bei $T = 61^\circ\text{C}$. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. Die elektrische Suszeptibilität χ_s entspricht $\Delta\varepsilon$ in Gl. 4.22.

Blinic und Zékš leiten für die dielektrische Suszeptibilität der Softmode in SmA^* und SmC^* Phase folgende Beziehungen aus der Landau-Theorie ab [65]:

$$\begin{aligned} \text{SmA}^* & : \chi_s = \frac{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}{Kq^2 + \alpha(T - T_c)} \\ \text{SmC}^* & : \chi_s = \frac{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}{Kq^2 - 2\alpha(T - T_c)}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

mit C als Kopplungskonstante zwischen Tiltwinkel θ und Spontanpolarisation P_s und χ_∞ als Hochfrequenzlimit der dielektrischen Konstante. Der Landaukoeffizient α ist ein Maß für die Energie, die aufgebracht werden muß, um den Tiltwinkel durch äußere Kräfte zu verändern. Da Änderungen des Tiltwinkels üblicherweise auch die smektische Schichtdicke verändern, ist α auch ein Maß für die Kompressibilität der smektischen Schichten, die mit $\frac{1}{\alpha}$ ansteigt. q bezeichnet den Wellenvektor helicoidaler Modulationen des Direktorfeldes (SmC^* Helix) und K die entsprechende elastische Konstante. Die Größe Kq^2 sei hier aber nicht weiter behandelt, da Gouda [66] zeigte, daß außer in unmittelbarer Umgebung des Phasenübergangs $Kq^2 \ll \alpha(T - T_c)$ gilt und somit vernachlässigt werden kann. Daher folgt für die Gleichung [65]:

$$\begin{aligned} \text{SmA}^* & : \chi_s = \frac{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}{\alpha(T - T_c)} \\ \text{SmC}^* & : \chi_s = \frac{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}{-2\alpha(T - T_c)} \end{aligned} \quad (5.15)$$

und daraus eine reziproke dielektrische Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \text{SmA}^* & : \frac{1}{\chi_s} = \frac{\alpha(T - T_c)}{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2} \\ \text{SmC}^* & : \frac{1}{\chi_s} = \frac{-2\alpha(T - T_c)}{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Eine Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die relative Temperatur $(T - T_c)$ ergibt ein sogenanntes Curie-Weiss-Diagramm mit den Steigungen:

$$\text{SmA}^* : m_{A^*} = \frac{\alpha}{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2} \quad (5.17)$$

Tab. 5.5: Dielektrische Suszeptibilitäten der Mischungen FE1, FZ1 und Felix 017/100

	$T-T_c$ [K]	χ_s [10^{-1}]		$T-T_c$ [K]	χ_s [10^{-1}]		$T-T_c$ [K]	χ_s [10^{-1}]
Felix 017:	-8,5	0,92	FE1:	-3	2,11	FZ1:	-1	1,80
	-8	0,952		-2,5	2,73		-0,5	3,64
	-7,5	1,04		-2	3,01		0	6,21
	-7	1,15		-1,5	3,26		0,5	3,79
	-6,5	1,27		-1	3,73		1	2,34
	-6	1,49		-0,5	4,07		1,5	1,46
	-5,5	1,69		0	4,23		2	0,80
	-5	2,02		0,5	3,83		2,5	0,58
	-4,5	2,62		1	3,15		3	0,32
	-4	3,20		1,5	2,54		3,5	0,12
	-3,5	3,56		2	2,12		4	0
	-3	5,20		2,5	1,63		4,5	0
	-2,5	4,12		3	1,39		5	0
	-2	5,87		3,5	1,20		5,5	0
	-1,5	7,47		4	9,63		6	0
	-1	8,40		4,5	8,10		6,5	0
	-0,5	8,96		5	6,89		7	0
	0	9,60		5,5	6,25		7,5	0
	0,5	7,22		6	4,93		8	0
	1	5,22		6,5	4,09		8,5	0
	1,5	4,64		7	3,68		9	0
	2	3,70		7,5	3,25		9,5	0,14
	2,5	3,10		8	3,03		10	0
	3	3,10		8,5	2,91			
	3,5	2,83		9	2,82			
	4	2,41		9,5	2,72			
	4,5	2,14						
	5	1,93						
	5,5	1,88						
	6	1,81						
	6,5	1,64						
	7	1,52						

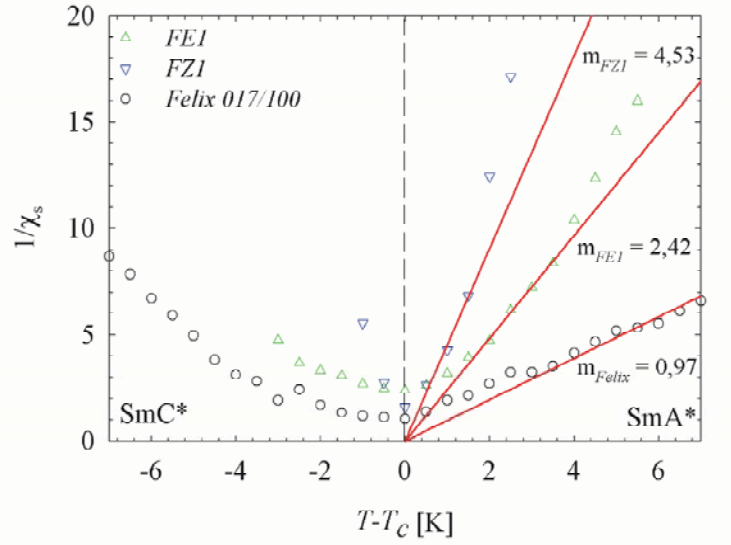


Abb. 5.32: Curie-Weiss-Diagramm für Felix 017/100 und die Mischungen *FE1* und *FZ1* bei einem BIAS von $U_{DC} = 6$ V in Abhängigkeit der relativen Temperatur ($T - T_c$). Die roten Linien zeigen die linearen Anpassungen nach Gl. 5.17.

$$SmC^* : m_{C^*} = \frac{-2\alpha}{\varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2}.$$

Da einerseits in unmittelbarer Umgebung des Phasenübergangs nicht mehr $Kq^2 \ll \alpha(T - T_c)$ gilt und die Divergenz makroskopischer Größen grundsätzlich nicht meßbar ist, kommt es nahe beim SmA^* - SmC^* Phasenübergang zu Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten. In Abb. 5.32 sind die aus den dielektrischen Spektren durch Anpassung nach Gl. 4.22 berechneten reziproken dielektrischen Suszeptibilitäten der drei untersuchten Mischungen (Tab. 5.5) zusammengefasst. Nach Gl. 5.17 wurden die Daten in der SmA^* Phase angepaßt (rote Linien). Für die SmC^* Phase wurde auf die lineare Anpassung verzichtet, da im Falle der mit Stilben dotierten Proben zu wenige Datenpunkte zur Verfügung standen.

Mithilfe der linearen Anpassungen nach Gl. 5.17 aus den dielektrischen Messungen ist es nun möglich, den Landaukoeffizienten α zu berechnen:

$$\alpha = m_{A^*} \cdot \varepsilon_0 C^2 \chi_\infty^2. \quad (5.18)$$

Nach Gl. 2.7 gilt ferner in erster Näherung für kleine Tiltwinkel θ :

$$\left(\frac{P_s}{\theta}\right)^2 = \varepsilon_0^2 C^2 \chi_\infty^2 = m_{P\theta}^2, \quad (5.19)$$

Tab. 5.6: Berechnete Landaukoeffizienten der Mischungen FE1, FZ1 und Felix 017/100

	$m_{A^*} [\text{K}^{-1}]$	$m_{P\theta} [\text{nC/cm}^2]$	$\alpha [\text{kN/m}^2\text{K}]$
Felix 017/100	0,97	104	119
<i>FE1</i>	2,42	69	130
<i>FZ1</i>	4,53	45	103

und somit folgt für Gl. 5.18:

$$\alpha = \frac{m_{A^*} \cdot m_{P\theta}^2}{\varepsilon_0}, \quad (5.20)$$

mit der dielektrischen Konstante des Vakuums $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C/V}\cdot\text{m}$. In Tab. 5.6 sind die berechneten Steigungen m_{A^*} und $m_{P\theta}$ für die drei Mischungen Felix 017/100, *FE1* und *FZ1* und die resultierenden Werte für α zusammengefasst. Die Steigungen $m_{P\theta}$ wurden aus den in Kap. 4.4.1 gezeigten $P_s(T)$ - und $\theta(T)$ -Kurven berechnet. Es ist aber zu erwähnen, daß diese Methode eher eine Abschätzung denn eine genaue Berechnung des Koeffizienten α ist. Denn einerseits gilt Gl. 5.19 näherungsweise nur für kleine Tiltwinkel und andererseits hängt die Steigung $m_{P\theta}$ sehr stark von der Güte der makroskopischen Orientierung der Probe ab. Kommt es nicht zu "perfekter" Orientierung sind die erhaltenen Werte nur bedingt verwendbar, zumal der Wert auch noch quadratisch in die Bestimmung von α eingeht. Felix 017/100 gibt aber - als technische FLC-Mischung - immer sehr einheitliche Orientierung in den EHC-Zellen.

Anhand der berechneten Werte für α der unterschiedlichen Mischungen ist erkennbar, daß bei Zugabe von *E*-Stilben (*FE1*) zu Felix 017/100 der Landaukoeffizient von 119 auf 130 $\text{kN/m}^2\text{K}$ steigt. Die Zugabe von *Z*-Stilben (*FZ1*) bewirkt eine Erniedrigung auf 103 $\text{kN/m}^2\text{K}$. Eine Zugabe von *Z*-Stilben zu Felix 017/100 verringert also die benötigte Energie zum Ändern des Tiltwinkels und erhöht somit die Kompressibilität der smektischen Schichten, wohingegen die Zugabe von *E*-Stilben deren Kompressibilität verringert. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß im Falle der mit *Z*-Stilben dotierten Probe es zu einer Mikrophasensegregation (Abb. 5.28a) kann man also davon ausgehen, daß die Flüssigkristallschichten leichter deformierbar sind, als bei der Zugabe von *E*-Stilben, welches sich in die smektischen Schichten einlagert.

Kapitel 6

Vergleichende Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt. An dieser Stelle soll eine vergleichende Diskussion der Ergebnisse der verschiedenen Photodotierstoffe in den unterschiedlichen FLC-Wirtsphasen stehen, um das Ergebnisbild abzurunden. Im folgenden werden nach verschiedenen Aspekten geordnet die Ergebnisse der unterschiedlichen photosensitiven Dopants (Azobenzolderivate, Thioindigoderivate und Stilbene) miteinander verglichen.

6.1 Einfluß der Photodotierstoffe auf die Ordnungsparameter P_s und θ und die Stabilität der SmC* Phase

Die Stabilität der SmC* Phase der verschiedenen FLC-Wirtssubstanzen wird durch die Beimengung der verschiedenen Photodopants unterschiedlich beeinflusst. Anhand der Kontakpräparate und der durchgeführten temperatur- und lichtabhängigen Messungen der Ordnungsparameter $P_s(T)$ und $\theta(T)$ wird dies besonders im Vergleich des Azobenzolderivates mit den Thioindigoderivaten deutlich.

Die Zugabe von *E*-Azobenzol (W470) ändert zunächst an der Stabilität der SmC* Phasen der Wirtssysteme W82/A8 und Felix 017/100 wenig, was anhand der nur unwesentlich verschobenen SmA*-SmC* Phasenübergangstemperatur im Vergleich zu den undotierten Systemen sichtbar wird. Bei Belichtung hingegen und daraus resultierender $E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung der Azobenzolmoleküle wird deutlich, daß die Stabilität der SmC* Phase stark abnimmt, was an einer sinkenden Phasenübergangstemperatur erkennbar wird (ca. 2 K). Besonders sichtbar wird der destruktive Effekt auf die Phasenstabilität durch die Kontakpräparation (vgl. Abb. 5.3), bei der im Bereich niedriger Spontanpolarisationen ("Null- P_s -Grenze") sogar bei andauernder Belichtung eine SmA* Phase induziert wird. Diese verschwindet wieder nach Beendigung der Belichtung und nach erfolgter $Z \rightarrow E$ Rückisomerisierung. Aber auch die Messungen von $P_s(T)$ am Wirtssystem W82/A8 mit

entweder (*R*)-A8 oder (*S*)-A8 zeigen, das in beiden Fällen der Betrag $|P_s(T)|$ durch die Belichtung sinkt. Bei Azobenzolderivaten hat man es also - bei Betrachtung der Spontanpolarisation P_s - mit einem starken primären und sekundären photoferroelektrischen Effekt zu tun. Der primäre photoferroelektrische Effekt wird im wesentlichen durch eine lichtinduzierte Änderung des Kopplungskoeffizienten C (vgl. Gl. 2.7) bestimmt. Dieser makroskopische Parameter des Landau-Modells der SmC*-Phase [61, 62] ist verknüpft mit dem molekularen transversalen Dipolmoment μ_i [14]. Ebenfalls besteht ein Zusammenhang mit dem chiralen Anteil des Rotationspotentials der Längsachsenrotation der Moleküle [14]. Da sich das molekulare Dipolmoment bei der $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung von Azobenzolen i.d.R. stark erhöht, kann eine Abnahme der spontanen Polarisation durch die lichtabhängige Veränderung des Kopplungskoeffizienten C nur durch eine drastische Abnahme des Mittelwerts $\langle \cos\varphi \rangle$ in Gl. 2.8 hervorgerufen werden, der die Orientierung der Moleküle bezüglich der Längsachsenrotation angibt. Durch die Belichtung und resultierender $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung wird die flüssigkristalline Ordnung also nachhaltig gestört, was zu einer Abnahme des Ordnungsparameter P_s und immer zu einem negativen photoferroelektrischen Effekt führt. Die lichtinduzierten Tiltwinkeländerungen $\theta(T)$ rühren ausschließlich von der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur her.

Die untersuchten Thioindigoderivate zeigen ein zu dem Azobenzolderivat vollkommen unterschiedliches Verhalten. Bei der Zugabe von *E*-Isomeren ist zunächst erkennbar, daß ebenfalls die SmC* Phase nicht wesentlich "gestört" wird im Vergleich zu den undotierten Wirtssystemen. Aber die Belichtung und resultierende $E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung der Thioindigomoleküle führt - je nach Richtung der Spontanpolarisation - zu unterschiedlichen Effekten. Im Falle der mit (*R*)-A8 dotierten Wirtsphase W82/A8 erfolgt eine Erhöhung des Betrages $|P_s(T)|$, wohingegen im Falle der mit (*S*)-A8 $|P_s(T)|$ sinkt. In der gemeinsamen Auftragung beider gemessenen Systeme mit und ohne Belichtung (vgl. Abb. 5.13) wird deutlich, daß die lichtinduzierte Verschiebung von P_s stets in der gleichen Richtung erfolgt. So ist bei geeignetem Vorzeichen von P_s ein positiver photoferroelektrischer Effekt realisierbar, was im deutlichen Kontrast zu den Azobenzolen steht. Im Fall der mit (*R*)-A8 dotierten Wirtsphase ist sogar eine Erhöhung der smektischen Ordnung bei Belichtung durch den zu höheren Temperaturen verschobenen SmC*-SmA* Phasenübergang erkennbar. Eine unveränderte bzw. höhere Stabilität der SmC* Phase wird besonders gut erkennbar bei der entsprechenden Kontaktpräparation (vgl. Abb. 5.11). Im Unterschied zu dem Azobenzoldotierstoff wird die SmC* Phase nicht destabilisiert, sondern die "Null- P_s -Linie" verschiebt sich in Richtung der mit (*S*)-A8 dotierten Wirtsphase. In dem Bereich zwischen den "Null- P_s -Grenzen" vor Belichtung und nach Belichtung hat man es also mit einer lichtinduzierten P_s -Umkehr zu tun, nicht aber mit einem lichtinduzierten SmC*-SmA* Phasenübergang. Dadurch wird bei einer gewissen Zusammensetzung der Wirtsphase und des Thioindigoderivats also der Aufbau eines optischen Schalter möglich, der je nach Belichtung gegensätzliches Schaltverhalten bei extern angelegtem elektrischen Feld zeigt. Gerade im Forschungs- und Anwendungsbereich der Photonik und der Sensorik hätte dieser einen großen Nutzen.

Ebenso wie bei dem Azobenzolderivat hängen lichtinduzierte Tiltwinkeländerungen nur von der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur ab. Durch die Belichtung kann die flüssigkristalline Ordnung der SmC* Phase sogar erhöht und relativ zur SmA* Phase stabilisiert werden. Da ebenfalls - wie bei der Azobenzolverbindung - keine signifikante lichtabhängige Änderung in $\theta(T-T_c)$ erfolgt, kann darauf geschlossen werden, daß auch im Falle der Thioindigoderivate als photoisomerisierbare Dotierstoffe es bei einer Belichtung zu Änderungen im Kopplungskoeffizienten C (vgl. Gl. 2.7) kommt. Das führt lichtinduziert zu einer Erhöhung des molekularen Dipolmoments (vgl. Abb. 5.10 und Abb. 5.19), was eine Erhöhung in P_0 mit sich bringt und in einer Zunahme des Ordnungsparameters P_s resultieren und somit auch einen positiven photoferroelektrischen Effekt bewirken kann.

Die Zugaben der Stilbenisomere (*E*- oder *Z*-Stilben) zu unterschiedlichen FLC-Wirtsphasen zeigen untereinander ein gleiches, aber im Vergleich zu den Azobenzolen und Thioindigos ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Zeigte die Zugabe von *E*-Azobenzolderivaten und *E*-Thioindigoderivaten kaum Änderungen in der SmC*-SmA* Phasenübergangstemperatur, so fällt die Erniedrigung bei Zugabe von *E*-Stilben zu den FLC-Wirtsphasen umso deutlicher aus (bis zu -10 K). Zumal die Zugabe von *Z*-Stilben den Phasenübergang weniger drastisch verschiebt (bis zu -5 K). Dieses Ergebnis steht im klaren Kontrast zu den Ergebnissen der Azobenzol- und Thioindigoderivate.

Die röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Abb. 5.27) an Mischungen der Wirtsphase Felix 017/100 mit unterschiedlichen Konzentrationen von *E*- oder *Z*-Stilben zeigt, daß man es mit einem gänzlich unterschiedlichem Verhalten der Stilbene ggü. den anderen Photodotierstoffen in FLC-Mischungen hat. Das eher gestreckte *E*-Isomer lagert sich in die smektischen Schichten ein, wohingegen die eher gewinkelten *Z*-Isomere aus den smektischen Schichten herauswandern und es so zu dem Aufbau von mikrosegregierten Doppelschichten kommt. Daher nimmt die Schichtdicke mit zunehmender Konzentration von *Z*-Stilben zu. Die durch Mikrophasensegregation gebildeten "Stilben-Schichten" sind wegen des niedrigen Gesamtgehaltes an Stilben im Verhältnis zu den smektischen Schichten sehr dünn. Die hierin lokalisierten *Z*-Stilbene liefern keinen Beitrag zu den smektischen Ordnungsparametern P_s und θ der SmC* Phase. Daher entsprechen die gemessenen Tiltwinkel der mit *Z*-Stilben dotierten Phasen denen der undotierten Wirtsphasen. Kleine Differenzen $\Delta P_s(T)$ werden dadurch erklärt, daß durch Stilbensschichten bedeckten Teile der Elektrodenfläche keinen Beitrag zur Spontanpolarisation leisten, wonach sich diese - über die gesamte Elektrodenfläche gemittelt - effektiv reduziert (vgl. Abb. 5.29).

Es ist aber dennoch unklar, warum das *E*-Stilben einen derart dramatischen Einfluß auf beide Ordnungsparameter und auf die flüssigkristalline Ordnung der Wirtsphase hat. Eindeutig ist aber der klare Unterschied zu den Azobenzolen und Thioindigos als Dotierstoffe.

6.2 Ergebnisse zur Kinetik der Azobenzol- und Thioindigodotierstoffe

Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, weisen die Dotierstoffe nicht nur bezüglich ihrer Wirkung auf die smektischen Ordnungsparameter $P_s(T)$ und $\theta(T)$ Unterschiede auf, auch ist die Kinetik der Photoreaktionen stark verschieden. Azobenzole zeigen - wie viele Untersuchungen gezeigt haben [28, 31] - als Dotierstoffe in ferroelektrischen Wirtsphasen eine "einfache" E/Z -Isomerisierung. Die Reisoomerisierung $Z \rightarrow E$ läßt sich immer mit einem monoexponentiellen Zeitgesetz beschreiben, aus dessen Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie der thermischen Rückisomerisierungen ermittelt werden konnte.

Im Falle der Thioindigos hat man es mit einem wesentlich komplizierteren Mechanismus zu tun. Auf die photochemische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung (welche in dem untersuchten System zu einem Anstieg des P_s führte) folgt eine Dimerisierung der Z -Isomere, was wieder zu einer stetigen Abnahme des P_s führt. Es wird während der Belichtung ein Maximum in P_s durchlaufen (Abb. 5.15). Bei einer Verdoppelung der Dotierstoffkonzentration vervierfacht sich die Geschwindigkeit der Dimerisierungsreaktion, wie bei einer bimolekularen Reaktion zu erwarten. Die thermische Relaxation zu den E -Isomeren nach Beenden der Belichtung erfolgt sehr schnell und ist mit einem monoexponentiellen Zeitgesetz zu beschreiben. Dieser wesentliche Unterschied in der Kinetik der beiden Photoreaktionen der unterschiedlichen Photodotierstoffe zeigt sehr eindeutig die unterschiedliche Wirkungsweise auf die Wirtsphasen. Die komplizierte Reaktion im Falle der Thioindigos kann bei der eventuellen Anwendung als "optischer Schalter" erhebliche Probleme mit sich bringen, denn wenn während der Photoreaktion das $\Delta P_s(I)$ wieder kleiner bzw. sogar null wird, also das P_s auf den Ausgangswert des "Dunkelzustand" zurückfallen kann, ist das System eben nicht mehr als "optischer Schalter" geeignet. Die wesentlichen Vorteile des Thioindigo-Systems werden also durch seinen komplexeren Isomerisierungsmechanismus wieder teilweise in Frage gestellt.

6.3 Ergebnisse zur Dynamik der Stilbenmischungen

Die dielektrischen Untersuchungen zur Dynamik der Stilbenisomere in der FLC-Mischung Felix 017/100 haben gezeigt, daß die Beimengung des E -Isomeren die Phase dahingehend beeinflußt wird, daß eine höhere äußere Kraft aufgewendet werden müsste, um den Tiltwinkel θ zu vergrößern bzw. die smektischen Schichten zu komprimieren. Die Zugabe von Z -Stilben verringert diesen Energieaufwand im Vergleich zu der undotierten Wirtsphase. Wie bereits oben erwähnt scheinen die Z -Isomere durch Mikrophasensegregation Stilbenschichten zwischen den smektischen Mesogenschichten aufzubauen, was die sog. "out-of-layer-fluctuations" verringert, indem die smektischen flüssigkristallinen Schichten voneinander getrennt werden und es somit zu einer geringeren Interdigitation zwischen den Molekülen benachbarter Schichten kommt. Die Zugabe von E -Stilben verringert die smektische Ordnung nachhaltig (vgl. T_c -Erniedrigung).

Kapitel 7

Summary

Considerable efforts have been made to develop photoresponsive ferroelectric liquid crystals (FLC's) because of their potential use as optically addressable light modulators in photonic devices. The (intrinsic) photoresponse is usually induced by adding small amounts of photochromic dyes to the ferroelectric host phases. In this work 4, 4'-substituted azobenzene- or thioindigo derivatives were used. Furthermore ferroelectric compounds consisting of FLC host phases and unsubstituted *E*- and *Z*-stilbene were studied. The focus of this dissertation is on the comparison of the photoresponse induced by azobenzene dyes (so far, the most common class of photodopants) with the response induced by thioindigo dyes and the results of the experiments carried out with the stilbene additives. Stationary and time-resolved experiments were carried out in a setup in which temperature and irradiation of the liquid crystalline sample could be adjusted. Irradiation was carried out with monochromatic light at different wavelengths and intensities. Temperature resolutions up to 0,25 K could be reached.

Azobenzenes undergo drastic changes in their molecular shape during the photoreaction from the rod-like *E*- to the bent *Z*-isomer. The azobenzene derivative W470 always induced a distinct negative photoferroelectric effect with modulation of the spontaneous electric polarization up to 80% compared to the magnitude in the photostationary dark state. In case of the thermal *Z* → *E* isomerization relaxation times up to 100 s were found 5 K below the SmA*-SmC* phase transition. Further the *Z*-isomers obviously disturb the liquid crystalline order and, as a result of this disturbance in certain cases light-induced transition into the SmA* phase were observed, regardless of the initial magnitude and sign of the host-phase polarization.

The thioindigo derivatives Lem386c and Lem487a cause a differentiated photoferroelectric effect in the investigated host phases. In contrast to the azobenzene derivatives, thioindigos maintain their rod-like shape but significantly change their transverse dipole moment upon photoisomerization. The enhanced transverse dipole of the light-induced *Z*-isomer interacts with the dipolar order of the FLC host and, depending on the sign and the magnitude of the host-phase polarization, either an increase or decrease of the spontaneous electric polarization was found as a result of illumination. Light-induced

shifts of the spontaneous electric polarization of ca. $+1 \text{ nC/cm}^2$ in positive direction were found. Therefore a positive photoferroelectric effect could be found in thioindigo systems. Furthermore a stabilizing effect on the SmC^* phase was found as a consequence of the illumination and a resulting increase of the SmA^* - SmC^* phase transition temperature of about 1 K. Light-induced phase transitions were not observed. Rather a light-induced sign-reversal of the spontaneous polarization was observed in case of suitable composition of the photoferroelectric mixtures.

Similar to the azobenzene derivative the addition of either *E*- or *Z*-stilbene destabilizes considerably the SmC^* phase by decreasing the SmC^* - SmA^* phase transition temperature up to 10 K. However, the *Z*-isomers effect a minor effect than the *E*-isomers. This behaviour is an indication of a microphase segregation of the *Z*-isomers leading to stilbene layers in between the mesogenic layers. By estimations of the first Landau coefficient it could be shown that addition of *Z*-stilbene to the ferroelectric host phase Felix 017/100 led to a higher compressibility of the smectic layers of about 14%. The addition of *E*-stilbene effected a lower compressibility of about 10%.

The light dependence of the spontaneous polarization of azobenzene mixtures in the photostationary state could be described by a simple kinetic model of the photochemical and thermal *E/Z* photoisomerization. So it could be shown that the *E/Z* photoisomerisation of the azobenzene compound is the rate determining step of the photoferroelectric effect.

The photochemical and thermal isomerization of the thioindigo derivatives was explained with a complex multi-level reaction mechanism. In a first step the photochemical $E \rightarrow Z$ photisomerization took place and in a following step the *Z*-isomers could form dimers. From this multi-level reaction mechanism the time constants were estimated.

Light induced changes of the tilt angle did not make a contribution to the mechanism of the photoferroelectric effect in case of the azobenzene and thioindigo derivatives and low light intensities. However, the addition of *E*- or *Z*-stilbene had a strong affect on the tilt angle in the SmC^* phase.

The results of this work can help to develop optically addressed FLC spatial light modulators. These "optical switches" show a high potential use in optical computing, dynamic holography, and optical data storage. On the basis of the found results in this thesis many advantages but also disadvantages of the investigated systems were found and discussed. It seems that thioindigo systems are promising candidates for building optical switches. In the focus of future research a deeper insight in the complex isomerization mechanism is essential. Also other interesting substances, e.g. spiropyrane or campher derivatives, should be investigated on their use as photochromic dyes in optical switches.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*, Monatsh. Chem. 9, 421-441 (1888).
- [2] O. Lehmann, *Über fließende Krystalle*. Z. Phys. Chem. 4, 462-472 (1889).
- [3] U. Finkenzeller, *Spektrum der Wissenschaft*, 54-62 (August 1990).
- [4] Ch. Bahr und G. Heppke, *Flüssigkristalle*, in *”Bergmann und Schäfer (Herausgeber), Lehrbuch der Experimentalphysik: Vielteilchensysteme”*, W. de Gruyter (1992).
- [5] 5 The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, London, 1906.
- [6] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd. V: Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin 1966.
- [7] S. S. Zakharova, W. Jesse, C. Backendorf und J. R. C. van der Maarel, *Biophys J.* **83**(2), 1119 (2002).
- [8] D. Demus, H. Zschke: *”Flüssige Kristalle in Tabellen”*, Band I und II, 1974 und 1984, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [9] G. R. Luckhurst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1169 (1993).
- [10] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [11] F. Giesselmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kaspar, V. Hamplova und M. Glogarova, *Physical Review E* **60**(1), 598 (1999).
- [12] R. S. Cahn, C. Sir Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem. Int Ed.* **5**, 385 (1966).
- [13] S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics* **85**, 497 (1988).
- [14] B. Urbanc, B. Žekš, *Liq. Cryst.* **5**, 1075 (1989).
- [15] H. Stegemeyer, M.A. Osipov, Sprick, *Phys. Rev. E* **54**, 6387 (1996).
- [16] H. Stegemeyer et al., *J. Mater. Chem.* **5**, 2183 (1995).

- [17] H. Stegemeyer et al., *Liquid Crystals* **14**, 1007 (1993).
- [18] D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH, 1998.
- [19] A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- [20] G. S. Hartley, *Nature* **140**, 281 (1937).
- [21] D. L. Ross, J. Blanc, *Photochromism (Techniques of Chemistry Vol. III)*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [22] H. G. O. Becker et al. (Autorenkollektiv), *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- [23] H. Rau, in "Photochromism. Molecules and Systems" (Eds.: H. Dürr, H. Bovas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [24] G. v. Büнау, T. Wolf, "Photochemie", VCH, Weinheim, 1987.
- [25] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1987.
- [26] K. Maly, G. Wu, R. Lemieux, *Liq. Cryst.* **28**, 457 (2001).
- [27] Forschen in Jülich, Magazin des Forschungszentrums Jülich 12. Jahrgang, Nr. 2/98, September 1998.
- [28] A. Langhoff, Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 2002.
- [29] A. Saipa, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 2002.
- [30] V. M. Fridkin, "Photoferroelectrics" (*Springer Series in Solid State Sciences* Vol. 9), Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [31] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature* **361**, 428 (1993).
- [32] L. Dinescu, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8111 (1997).
- [33] I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **99**, 1204 (1987).
- [34] T. Sasaki, T. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **99**, 13013 (1995).
- [35] J.Z. Vlahakis, M.D. Wand, R.P. Lemieux, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 637 (2004).
- [36] J.Z. Vlahakis, R.P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **14**, 1486 (2004).
- [37] H. G. Walton, H. J. Coles, D. Guillon, G. Poetti, *Liq. Cryst.* **17**, 333 (1994).
- [38] A. Langhoff, F. Giesselmann, *Ferroelectrics* **244**, 283 (2000).

- [39] A. Langhoff, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **5**, 424 (2002).
- [40] A. Langhoff, F. Giesselmann, *J. Chem. Phys* **117** (5), 2232-2237 (2002).
- [41] H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 1 (1973).
- [42] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [43] J. Extebarria, A. Remón, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **150b**, 257 (1987).
- [44] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
- [45] M. de Broglie, E. Friedel, *C. R. Acad. Sci.* **176**, 738 (1923).
- [46] P. Sawzik, B. M. Craven, *Acta Cryst.* **B38**, 1777 (1982).
- [47] S. Bezner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2004.
- [48] S. R. Renn, R. Hövelmann, H. Krämer, *Analytische Geometrie und Abbildungsgeometrie in vektorieller Darstellung*, 3. Aufl., Salle, Frankfurt, 1971.
- [49] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, University of Texas Press, London, 1971.
- [50] F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [51] C. J. F. Böttcher, P. B. Ordewijk, *Theory of Electric Polarization*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [52] P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Co., New York, 1929.
- [53] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1973).
- [54] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 (1950).
- [55] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polymer Sci.* **C14**, 99 (1966).
- [56] C. Young, R. Pindak, N. A. Clark, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).
- [57] W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 412 (1959).
- [58] Online-Datenbank "LiqCryst Online", <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/lolas-www/main.html>.
- [59] A. Daoudi, F. Dubois, C. Legrand, V. Laux und J.M. Buisine, *Eur. Phys. J. E* **12**, 573 (2003).

- [60] S. Bronnikova, I. Dierking, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1745 (2004).
- [61] F. Giesselmann, Habilitationsschrift, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 1998.
- [62] N. A. Clark, S. T. Lagerwall in "*Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications*" (*Ferroelectricity and Related Phenomena* Vol. 7, Ed.: G. W. Taylor), Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia 1991.
- [63] R.P. Lemieux, Persönliche Mitteilung (2004).
- [64] S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 105 (1973).
- [65] R. Blinc, B. Žekš, *Phys. Rev. A*, **18**, 740 (1978).
- [66] F.M. Gouda: "*Dielectric Relaxation Spectroscopy of Chiral Smectic Liquid Crystals*", Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1992.