Experimentelle Untersuchungen nematischer und cholesterischer Phasen diskotischer Flüssigkristalle

vorgelegt von Diplom-Chemiker Daniel Krüerke aus Berlin

Vom Fachbereich 5 - Chemie der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

> Doktor der Naturwissenschaften Dr. rer. nat. genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Gerd Heppke

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen P. Rabe

Tag der mündlichen Prüfung:5. Mai 1999

Berlin 1999

D83

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Krüerke, Daniel:

Experimentelle Untersuchungen nematischer und cholesterischer Phasen diskotischer Flüssigkristalle / von Daniel Krüerke. - Berlin : Mensch-und-Buch-Verl., 1999

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 1999 ISBN 3-89820-016-7

© MENSCH & BUCH VERLAG, Berlin 1999

Sprengelstr. 4-5, 13353 Berlin • 📾 030 - 45 49 48 66 http://www.menschundbuch.de • info@menschundbuch.de

Abstract

Krüerke, Daniel

Experimentelle Untersuchungen nematischer und cholesterischer Phasen diskotischer Flüssigkristalle.

Ausgehend von einer näheren Charakterisierung der diskotisch nematischen Phasen hinsichtlich ihrer dielektrischen und viskoelastischen Eigenschaften wurden umfangreiche Grundlagenuntersuchungen zum Verständnis der chiralen Induktion in diskotischen Systemen durchgeführt. Dabei wurden erstmals diskotisch nematische Flüssigkristalle hinsichtlich der drei prinzipiellen elastischen Konstanten vollständig charakterisiert. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich die hier untersuchten niedermolekularen diskotischen Glasbildner als holographische Speichermedien eignen.

An einigen Systemen konnte erstmals in diskotisch cholesterischen Phasen eine temperaturabhängige Inversion der helikalen Phasenstruktur beobachtet und modellhaft beschrieben werden.

Entgegen früheren Vermutungen, daß diskotische cholesterische Phasen nur schwach verdrillte Strukturen ausbilden können, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals Systeme entwickelt, die Selektivreflexion aufweisen und bei extrem kleinen Ganghöhen sogar diskotische Blaue Phasen ausbilden. Die hohen Glasbildungstendenzen der diskotischen Materialien machten die Konservierung dieser Phasenstrukturen möglich. Dies erlaubte Struktur der freien Oberflächen solcher Phasen erstmals die mittels der Rasterkraftmikroskopie untersuchen. Die dabei beobachteten lateralen ZII Oberflächenmodulationen sind in Übereinstimmung mit optischen Beobachtungen der Struktur des Bulks, beispielsweise hinsichtlich der cholesterischen Ganghöhe bzw. der Gitterkonstanten der Blauen Phasen.

Ein hochinteressantes System, das in seinen optischen Eigenschaften den hier untersuchten Blauen Phasen sehr ähnelt, stellt die bläuliches Licht intensiv reflektierende Tieftemperaturphase spezieller gewinkelter Flüssigkristallmoleküle dar. Die in diesem Material auftretende spontane Bereichsbildung entgegengesetzter optischer Aktivität wurde mit spektroskopischen Methoden systematisch untersucht. Durch die Rasterkraftmikroskopie an der freien Oberfläche konnten Anhaltspunkte zur Struktur dieser Phase erhalten werden.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleit	nleitung				
2.	Grundlagen					
	2.1.	.1. Der flüssigkristalline Zustand				
	2.2.	2.2. Nematische Phase				
	2.3.	Anisotrope physikalische Eigenschaften				
	2.3.1. Elektrische Polarisation, Anisotropie der Dielektrizitätszahl.					
	2.	.3.2.	Doppelbrechung	9		
	2.	.3.3.	Elastische Konstanten	13		
	2.4.	Cho	lesterische Phase	16		
	2.5.	Blau	ie Phasen	22		
	2	5.1	Verhalten der Blauen Phasen im elektrischen Feld	27		
	2.6.	Sme	ktische und kolumnare Phasen			
	2.7.	Einf	luß von Chiralität	35		
	2.8.	Der Glasübergang		41		
	2.9.	Lase	erinduzierte Gitter	44		
	2 10	2.10 Bastersondenmikroskonie				
2				50		
5.	Experimentelles					
	3.1.	Best	timmung von Phasentypen und Umwandlungstemperaturen	52		
	3.	.1.1.	Polarisationsmikroskopie	52		
	3.	.1.2.	Differential Scanning Calorimetry, DSC	52		
	3.2.	Diel	ektrische Messungen	54		
	3.	.2.1.	Bestimmung der dielektrischen Permeabilität	55		
	3.2.2.		Ermittlung elastischer Konstanten für Spreizung und Biegung	56		
	3.	.2.3.	Effektive Rotationsviskosität aus Schaltzeitmessungen	57		
	3.3. Erzeugung flüssigkristalliner Gläser					
	3.4. Optis		sche Messungen	59		
	3.	.4.1.	Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes	60		
	3.	.4.2.	Messungen selektiver Lichtstreuung	63		
	3.4.3.		Konoskopie und Kossel-Methode	64		
	3.	.4.4.	Holographische Speicherexperimente	70		

3.5	. Strul	kturuntersuchungen und Randanbindungsexperimente zur	
	chole	esterischen Phase	72
3.6	. Rast	ersondenmikroskopie	74
3.7	. Verv	vendete Substanzen	75
	3.7.1.	Diskotische Verbindungen	76
	3.7.2.	Kalamitische Verbindungen	82
	3.7.3.	Exotische Verbindungen	83
4. Erge	bnisse		85
4.1	. Pola	risationsmikroskopie / Konoskopie	85
4.2	. Visk	oelastische Eigenschaften diskotisch nematischer	
	Flüss	sigkristalle	87
	4.2.1.	Effektive Rotationsviskosität	88
	4.2.2.	Elastische Konstanten für Biegung und Spreizung	92
	4.2.3.	Glasübergang	94
4.3	. Spei	chereffekte in diskotisch nematischen Gläsern	96
4.4	. Disk	otisch cholesterische Pentainverbindungen	101
4.5	. Tem	peraturabhängige Helixinversion	106
	4.5.1.	Ein einfaches Modell zur Temperaturabhängigkeit	
		cholesterischer Ganghöhen	111
	4.5.2.	Vergleich zwischen diskotischen und kalamitischen Systemen	115
	4.5.3.	Kritische Schichtdicke, homöotrope Orientierbarkeit und	
		elastische Konstante für die Verdrillung	118
	4.5.4.	Beurteilung der Leitfähigkeitsanisotropie diskotisch	
		nematischer Multiinsysteme	128
4.6	. Enar	ntiomere Dotierstoffe für diskotische Flüssigkristalle	130
4.7	. Odd-	Even Vorzeichenregel für diskotische Systeme	141
4.8	. Sele	ktivreflexion an der diskotischen cholesterischen Phase	143
	4.8.1.	Beeinflussung der Selektivreflexion im elektrischen Feld	149
4.9	. Glas	artig erstarrte diskotisch cholesterische Flüssigkristalle	152
	4.9.1.	Abbildung der freien Oberfläche durch die	
		Rasterkraftmikroskopie	153
	4.9.2.	Vergleich mit der freien Oberfläche eines kalamitischen	
		Oligomers	160
4.1	0. Blau	e Phasen diskotischer Flüssigkristalle	163

	4.10.1.	Elektrostriktion der Blauen Phasen				
	4.10.2.	Konservierung der Blauen Phasen in den Glaszustand				
	4.10.3.	Untersuchung der BPD -Struktur mit der Kossel-Methode				
	4.10.4.	Abbildung der freien Oberfläche durch die				
		Rasterkraftmikroskopie				
	4.10.5.	Vergleich mit der freien Oberfläche einer kalamitischen				
		Blauen Phase				
	4.11. Flüss					
	Zwitterverbindungen					
	4.12. Bananenförmige Moleküle					
5.	Zusammenfa	assung				
6.	Literatur					

1. Einleitung

Diskotische Flüssigkristalle werden von scheibenförmigen Molekülen gebildet, die im allgemeinen aus mehr oder weniger ausgedehnten, meist aromatischen Kernen bestehen, welche von mehreren kettenförmigen Substituenten umgeben sind. Obwohl schon früher vermutet, wurden die ersten Flüssigkristalle oblater Molekülstruktur erst vor etwa 20 Jahren experimentell beobachtet [1]. Diese zeigen analog zu den von prolaten Molekülen gebildeten Mesophasen eine reiche Polymorphie. Es werden überwiegend kolumnare (D)-Phasen und in einigen wenigen Substanzklassen auch die diskotisch nematische (N_D)-Phase gefunden, deren physikalische Eigenschaften im Gegensatz zu der nematischen (N)-Phase kalamitischer Verbindungen nur unzureichend bekannt sind [2].

Da die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen wesentlich auf der Formanisotropie der Moleküle beruht, ist es von grundsätzlichem Interesse, die Eigenschaften ähnlich oder gleichermaßen geordneter Flüssigkristallphasen prolater und oblater Moleküle gegenüberzustellen. Experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich durch die meist sehr hohen Umwandlungstemperaturen, sowie der Ausbildung zusätzlicher kolumnarer Phasen in beinahe allen diskotisch nematischen Flüssigkristallen. Die hier dargestellten Experimente werden zu einem großen Teil mit bekannten und neu synthetisierten Strukturen vom "Multiin"-Typ durchgeführt [3], da sich diese Verbindungen durch eine Reihe günstiger Eigenschaften, insbesondere der symmetrischen Molekülgestalt und moderater Phasentemperaturen als sehr gut geeignete Modellverbindungen für die diskotisch nematische Phase erwiesen haben.

Eine wichtige Voraussetzung für die weitergehenden Untersuchungen stellt die Ermittlung viskoelastischer und dielektrischer Eigenschaften der diskotisch nematischen Phase zunächst in den Vordergrund dieser Arbeit. Während sich jüngste theoretische Arbeiten erneut mit Vorhersagen zur Größe der elastischen Konstanten in der diskotisch nematischen Phase beschäftigen [4], fehlt nach wie vor noch immer eine gesicherte Bestimmung des Elastizitätskoeffizienten für die Verdrillung der N_D-Phase, während für die beiden anderen wesentlichen Koeffizienten (Biegung und Spreizung) seit kurzem Messungen an unterschiedlichen Systemen vorliegen [5,6,7]. Im Zusammenhang mit dem elastischen Verhalten der N_D-Phase stehen die hier an bestimmten "Pentain"-Verbindungen gefundene "weiche" Randorientierung. Zu dieser Fragestellung werden dielektrische und optische Untersuchungen der auftretenden Feldeffekte durchgeführt.

Von kalamitischen Flüssigkristallen her ist bekannt, daß die Anwesenheit chiraler Verbindungen die molekulare Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phasen maßgeblich beeinflußt, wobei es im allgemeinen zur Ausbildung helikaler Ordnungszustände kommt. Die Wirkung chiraler Moleküle auf das Aggregationsverhalten diskotischer Verbindungen stellte ein bislang nicht untersuchtes Gebiet der Flüssigkristallforschung dar. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen betrifft daher den Einfluß der Chiralität hinsichtlich der Induktion von Helixstrukturen in der diskotisch nematischen Phase durch geeignete chirale Moleküle und damit zusammenhängende prinzipielle Phänomene. Neben den in dieser Arbeit erstmals an diskotischen Systemen nachgewiesenen Blauen Phasen, insbesondere ihrem Verhalten in elektrischen Feldern, sind die Selektivreflexion diskotisch cholesterischer Phasen sowie die hier entdeckte Helixinversion von großem Interesse.

Als besonders vorteilhaft hat sich im Laufe der Untersuchungen erwiesen, daß die Multiin-Verbindungen sich fast ausnahmslos sehr gut in den Glaszustand überführen lassen. Dies ermöglichte Untersuchungen zum dynamischen Verhalten am Glasübergang. Hierbei wird die in der flüssigkristallinen Phase vorliegende Molekülorientierung eingefroren. Von großer Bedeutung ist daher die Anwendung der Kossel-Methode und der Rasterkraftmikroskopie an freien Oberflächen niedermolekularer Gläser als Mittel der Strukturaufklärung cholesterischer und Blauer Phasen. Der Glaszustand sollte auch die Erzeugung holographischer Gitter mit diskotisch nematischen Gläsern ermöglichen.

Kürzlich ergab sich durch die Bekanntmachung achiraler, gewinkelter Flüssigkristallmoleküle mit ferroelektrischen Eigenschaften und spontan auftretender Enantiomorphie, ein ganz neuer Forschungsaspekt. Ein Teil dieser Verbindungen weist eine Tieftemperaturphase auf, die in ihren optischen Eigenschaften sehr den hier untersuchten Blauen Phasen ähnelt und eine Untersuchung mit den gleichen, dafür verwendeten Methoden wie beispielsweise der Rasterkraftmikroskopie und der Reflexionsspektroskopie zuläßt. Die Vorstellung, daß diese polaren und stark von der Stäbchenform abweichenden Moleküle diskotische Aggregate bilden, die sich zu einer verdrillten Strukturen organisieren, gab Anlaß durch eine Reihe von Experimenten zum Verständnis des Aufbaus dieser Phase beizutragen.

2. Grundlagen

2.1. Der flüssigkristalline Zustand

Der Ausdruck "Flüssigkristall" bezeichnet eine Aggregationsform kondensierter Materie, die zwischen kristallin fest und amorph flüssig (isotrop) liegt. Eine Substanz in diesem Zustand ist anisotrop in ihren Eigenschaften, wie es von Kristallen her bekannt ist, und verfügt gleichzeitig über eine Fluidität, die in einzelnen Fällen mit der gewöhnlicher Flüssigkeiten vergleichbar ist [8,9].

In einem Festkörper besitzen die Moleküle gewöhnlich eine Positions- und Orientierungsfernordnung. Sobald der Festkörper schmilzt, verschwinden diese Fernordnungen in der Regel, und es entsteht eine isotrope Flüssigkeit, in der die Molekülschwerpunkte und Molekülachsen keine bevorzugten Positionen bzw. Orientierungen über den Bereich der Nahordnung hinweg aufweisen und frei diffundieren können.

Bereits Ende des letzten Jahrhunderts hatten Friedrich Reinitzer [10] und Otto Lehmann [11] bemerkt, daß es in manchen organischen Stoffen - anders als etwa beim Schmelzen von Eis - keinen wohldefinierten Übergang von der festen zur flüssigen Phase gibt, sondern mit der Temperatur Übergänge in verschiedene Zwischenphasen (Mesophasen) auftreten, in denen, wie sich später herausstellte, die Positionsfernordnung weitgehend verloren geht, eine Orientierungsfernordnung jedoch erhalten bleibt, und deren mechanische und Symmetrie-Eigenschaften zwischen denjenigen von Festkörpern (Kristallen) und Flüssigkeiten liegen. Man bezeichnet diese Phasen heute als "thermotrope Flüssigkristalle". Ähnliche Phasen, die in Abhängigkeit von einer Lösungsmittel-konzentration auftreten können, werden "lyotrope Flüssigkristalle" genant.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten von Mesophasen ist die ausgeprägte Formanisotropie der Moleküle. Je nach Gestalt der chemischen Verbindungen wird zwischen kalamitischen (stäbchenförmigen), diskotischen (scheibenförmigen), pyramidalen (pyramiden- oder kegelförmigen) und Mischformen wie z.B. polycatenaren Flüssigkristallen unterschieden [12]. Ein anderer Flüssigkristall, der kürzlich starkes Interesse in der Fachwelt fand, besitzt noch keinen allgemein verbreiteten Namen. Er wird aus gewinkelten "bananenförmigen" Verbindungen aufgebaut, weshalb man ihn auch als "goniotischen" (gewinkelten) Flüssigkristall bezeichnen könnte [13].

Die große Mehrheit thermotroper Flüssigkristalle wird von kalamitischen Molekülen gebildet. Nach einer Klassifizierung von G. Friedel [14] werden diese in nematische, cholesterische und smektische Flüssigkristalle unterteilt. Der erste Vertreter diskotischer Flüssigkristalle, deren Existenz 1949 von Onsager vorhergesagt wurde [15], ist erst 1977 von Sivaramakrishna Chandrasekhar und Mitarbeitern hergestellt und klassifiziert worden [1]. Seitdem wurden zahlreiche diskotische Verbindungen synthetisiert und verschiedene diskotische Mesophasen entdeckt. Im Vordergrund dieser Arbeit stehen Untersuchungen thermotroper diskotischer Flüssigkristalle, die nematische Phasen [16], cholesterische Phasen [17] und Blaue Phasen ausbilden [18].

2.2. Nematische Phase

Die nematische Phase wird durch die parallele Ausrichtung der molekularen Rotationssymmetrieachse, der Moleküllängsachse im Falle stabförmiger Verbindungen bzw. der kurzen Achse im Falle scheibenförmiger Verbindungen bei gleichzeitiger Abwesenheit einer Positionsfernordnung ausgebildet (Abb. 1). Die Ordnung entlang einer gemeinsamen Vorzugsrichtung, die durch einen Einheitsvektor, dem Direktor \bar{n} , gekennzeichnet wird, ist somit der einzige Unterschied zur isotropen Phase. Selbst wenn es sich um asymetrische, polare Moleküle handelt, wird in der nematischen Phase immer eine streng apolare Ordnung (apolare Ausrichtungsachse) ausgebildet, weshalb das Vorzeichen des Direktors keine physikalische Bedeutung hat ($\bar{n} \triangleq -\bar{n}$) [19]. Alle anisotropen Eigenschaften einer homogen ausgerichteten nematischen Probe hängen also mit den entsprechenden molekularen Größen und dem Grad der parallelen Ausrichtung zusammen.

Der Grad der allgemeinen parallelen Ausrichtung wird durch den Ordnungsparameter S beschrieben (Gl. 1), der ein Maß für die mittlere Abweichung der ausgezeichneten Molekülachse von der allgemeinen Vorzugsrichtung \bar{n} darstellt [20]. Wenn θ den Winkel des Einzelmoleküls zum Direktor \bar{n} kennzeichnet (Abb. 1), gilt für den Ordnungsgrad S:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \cdot \left\langle 3\cos^2 \theta - 1 \right\rangle = \frac{3}{2} \cdot \left\langle \cos^2 \theta \right\rangle - \frac{1}{2} \quad . \tag{1}$$

Während eine Vielzahl kalamitischer Flüssigkristalle die mit dem Buchstaben N abgekürzte nematische Phase ausbilden [21], wurde die analoge, erst 1979 entdeckte diskotisch nematische Phase [16] bisher nur in wenigen Verbindungsklassen gefunden und zur Unterscheidung mit N_D abgekürzt [2].



Abb. 1 Struktur der nematischen Phase diskotischer (links) und kalamitischer Moleküle (rechts)

Bei einer idealen parallelen Ausrichtung der Moleküle, wie sie in der kristallinen Phase vorliegen könnte ($<\cos^2\theta>=1$), ergibt sich ein Ordnungsparameter von S=1. Bei einer regellosen Verteilung der Moleküle, wie sie in der isotropen Phase besteht, wird $<\cos^2\theta>=1$ und S=0. Wegen der

thermischen Bewegung in der nematischen Flüssigkeit wird die vollständige Parallelausrichtung mit S=1 nicht erreicht. Die experimentell bestimmten Werte für S liegen zwischen 0,8 im Bereich der Kristallisationstemperatur um 0,4 an der Umwandlung zur isotropen Phase [22,23].

Unter Verwendung des Ordnungsparameters entwickelten W. Maier und S. Saupe 1959 eine molekularstatistische Theorie für die nematische Phase zylindersymmetrischer Moleküle. Die Theorie nimmt an, daß die Lage jedes Moleküls durch ein mittleres Kraftfeld bestimmt wird, welches auf reine Dipol-Dipol Dispersionswechselwirkungen beruht und von der mittleren Orientierung der umgebenden Moleküle abhängt [24].

Durch die Anwendung der Boltzmann-Statistik läßt sich die Orientierungsverteilungsfunktion der Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur berechnen [25], aus der sich eine universelle Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades ergibt, die sich als analytische Näherung durch die Gleichung 2 ausdrücken läßt (Abb. 2).



$$S = (1 - 0.98\tau)^{0.22}$$
 mit $\tau = \frac{T \cdot V^2}{T_{NI} \cdot V_{NI}^2}$ 2

Abb. 2 Darstellung des nematischen Ordnungsgrades $S(\tau)$ nach der Maier-Saupe Theorie als Funktion der reduzierten Temperatur $\tau = (T/T_{NI})(V^2/V_{NI}^2)$. T_m ist die Schmelztemperatur der kristallinen Phase.

Die Theorie gibt die beobachteten Temperaturverläufe des nematischen Ordnungsgrades in vielen Fällen gut wieder und liefert für den Übergang zur isotropen Flüssigkeit einen Phasenumwandlungspunkt erster Ordnung, wie er experimentell beobachtet wird. Trotzdem sind viele Annahmen und Näherungen, die der Maier-Saupe-Theorie (MS) zugrunde liegen, zweifelhaft und widersprechen oft den experimentellen Ergebnissen. Die Annahme, daß die Anisotropie der attraktiven Dispersionswechselwirkungen die alleinige Ursache für die Ausbildung der nematischen Phase darstellt, führt zu einer starken Abweichung der daraus abgeschätzten Klärtemperaturen, die gegenüber den experimentell beobachteten um eine Größenordnung zu klein sind [26,27].

Die Struktur der nematischen Phase läßt sich ebenfalls durch das Onsager'sche Modell verstehen, in dem die Moleküle als harte Teilchen angenommen und im Gegensatz zur MS-Theorie sterische, abstoßende Wechselwirkungen für ihre parallele Ausrichtung verantwortlich gemacht werden [15]. Die freie Energie beinhaltet dabei zwei maßgebliche Entropie-Terme, der eine berücksichtigt die Packungsentropie, ist proportional zur Dichte und eine Funktion des Ausschlußvolumens, der andere drückt die Orientierungsentropie aus. Der *isotrop-nematisch* Übergang ergibt sich durch die Konkurrenz dieser Entropiebeiträge, die mit der Dichte der harten Teilchen zusammenhängt. Da das Ausschlußvolumen durch die Formanisotropie und die Orientierung zweier nematischer Teilchen zueinander bestimmt wird, ergibt sich eine Aussage über das Länge-Durchmesser-Verhältnis der nematischen Moleküle von L/D>=3 (Kalamiten) bzw. L/D<=0.3 (Diskoten), das im Rahmen dieser Theorie somit eine wichtige Voraussetzung für das Auftreten der nematischen Phase darstellt. Weiterentwicklungen dieser molekular-statistischen Ansätze zur theoretischen Beschreibung der nematischen Phase enthalten sowohl attraktive Dispersionswechselwirkungen als auch sterische Repulsion und Nahordnungskorrelationen [28,29].



Abb. 3 Mit dem Gay-Berne Paarpotential $U_0(r_{ij}, \bar{u}_i, \bar{u}_j)$ berechnete Abstandsabhängigkeiten der potentiellen Energie zwischen zwei prolaten Teilchen bei unterschiedlichen Orientierungen [30].

Mit Monte-Carlo und molekulardynamischen Untersuchungen ließ sich zeigen, daß die Einführung von Lennard-Jones ähnlichen Gay-Berne-Paarpotentialen, die von der Orientierung der Teilchen zueinander abhängen (Abb. 3), geeignet ist, um neben anderen Flüssigkristallphasen die Struktur der nematischen Phase oblater und prolater Teilchen zu simulieren [31,32,33].

2.3. Anisotrope physikalische Eigenschaften

Das physikalische Verhalten von Flüssigkristallen ist als Folge ihrer Struktur, in der die Moleküle eine Orientierungsfernordnung aufweisen, im allgemeinen richtungsabhängig. Größen, denen eine Richtung zugeordnet werden kann, haben den Charakter von Vektoren. Die Eigenschaften von Flüssigkristallen, die die Beziehungen zwischen den vektoriellen Größen bestimmen, werden durch Tensoren wiedergegeben; Tensoren stellen somit den adäquaten Formalismus zur Beschreibung anisotroper Flüssigkristalleigenschaften dar.

2.3.1. Elektrische Polarisation, Anisotropie der Dielektrizitätszahl

Steht ein elektrisch nichtleitendes Material, das in diesem Zusammenhang als Dielektrikum bezeichnet wird, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes \vec{E} , so wirkt auf die positiven und negativen Ladungen in den Molekülen und Atomen eine Kraft in entgegengesetzter Richtung. Durch Ladungsverschiebung kommt es im Dielektrikum zu einer Polarisation, die dem äußeren Feld entgegen gerichtet ist. Das bedeutet, daß sich die Verschiebungsdichte mit Dielektrikum D_m gegenüber der des materiefreien Raumes ($\vec{D}_0 = \epsilon_0 \cdot \vec{E}$) um das ϵ_r -fache bzw. um die elektrische Polarisation \vec{P} der Materie erhöht:

$$\vec{D}_{\rm m} = \varepsilon_{\rm r} \cdot \vec{D}_{\rm o} = \vec{D}_{\rm o} + \vec{P}$$
 3

Der dimensionslose Faktor ε_r ist die relative Dielektrizitätskonstante oder Dielektrizitätszahl des Dielektrikums und kann beispielsweise durch das Verhältnis der Kapazität des mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators C zu der des leeren Kondensators C_o über $\varepsilon_r = C/C_o$ bestimmt werden. Die Polarisation der Materie wird durch die Differenz der Verschiebungsdichten

$$\vec{P}_{m} = \vec{D}_{m} - \vec{D}_{o} = \varepsilon_{o}(\varepsilon_{r} - 1) \cdot \vec{E}$$
 bzw. $\vec{P}_{m} = \varepsilon_{o} X^{e} \cdot \vec{E}$ 4

ausgedrückt. Dabei ist X^e, als dielektrische Suszeptibilität bezeichnet, eine Materialeigenschaft des Dielektrikums. Das induzierte molekulare Dipolmoment \bar{p}_{α} ergibt sich aus der Lorentz-Korrektur für das lokale elektrische Feld \bar{E}_{loc} und der mittleren, molekularen Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$. Die Gesamtpolarisation der Materie resultiert aus der Summe aller molekularen Beiträge, die sich über die Teilchenzahl pro Volumen N/V ausdrückt. Durch Einsetzen folgt die Clausius-Mosotti Gleichung (Gl. 5), die für unpolare Moleküle einen Zusammenhang zwischen molekularer Polarisierbarkeit und makroskopischer Dielektrizitätszahl ϵ_r herstellt.

Aus
$$\vec{p}_{\alpha} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_{loc}$$
 mit $E_{loc} = \frac{\vec{P}_{m}(\epsilon_{r}+2)}{3\epsilon_{o}(\epsilon_{r}-1)}$ und $\vec{P}_{m} = \frac{N}{V}\vec{p}_{\alpha}$ folgt
$$\frac{(\epsilon_{r}-1)}{(\epsilon_{r}+2)} = \frac{N}{V}\frac{\vec{\alpha}}{3\epsilon_{o}}$$
5

Im Fall anisotroper Materie ist ε_r ebenso wie X^e und die molekulare Polarisierbarkeit α als tensorielle Größe 2. Stufe $\underline{\varepsilon}_r$ darzustellen.

Für die betreffenden Tensorkomponenten ergibt sich im allgemeinen Fall der Zusammenhang $X_{ij}^e = \varepsilon_{ij} - \delta_{ij}$ (δ : Kronecker-Symbol, mit $\delta_{ij} = 1$ für i = j und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$). Da die Tensoren symmetrisch sind, können sie stets auch in Diagonalform überführt werden [34]. Für die dielektrische Verschiebung folgt daraus:

Im Falle uniaxialer Flüssigkristalle soll das makroskopische Koordinatensystem x,y,z mit der z-Achse parallel zum Direktor \bar{n} sein. Die Indizierungen mit II und \perp kennzeichnen die Richtungen parallel und senkrecht zu \bar{n} . Damit ergeben sich die prinzipiellen Komponenten von ε_r zu:

$$\varepsilon_{\rm H} = \varepsilon_{\rm ZZ}, \quad \varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\rm XX} = \varepsilon_{\rm yy} \quad [25].$$

Je nachdem ob das elektrische Feld in Richtung des Direktors oder senkrecht dazu wirkt, treten die unterschiedlichen dielektrischen Verschiebungen

$$D_{\parallel} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel} \cdot E \quad bzw. \quad D_{\perp} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \cdot E$$
 8

auf. In Abhängigkeit vom Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{II} - \varepsilon_{\perp}$ orientiert sich der Direktor bevorzugt in Richtung des elektrischen Feldes ($\Delta \varepsilon > 0$) oder senkrecht dazu ($\Delta \varepsilon < 0$). Die Dielektrizitätskonstante organischer Moleküle wird im wesentlichen durch die molekulare Polarisierbarkeit und die Orientierungspolarisation, welche auf der Anwesenheit permanenter Dipolmomente beruht, bestimmt. Bedingt durch die Formanisotropie der Moleküle ergibt sich für die dielektrische Anisotropie der nematischen Phase unpolarer Flüssigkristalle ein positives Vorzeichen im Falle kalamitischer und eine negatives Vorzeichen im Falle diskotischer Verbindungen.

Bei polaren Flüssigkristalle hängen die Komponenten ε_{II} und ε_{\perp} auch von der Frequenz des elektrischen Feldes ab. Bei niedrigen Frequenzen überwiegt im allgemeinen der Bertrag der Orientierungspolarisation, so daß das Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie vom Winkel β der permanenten Dipolmomente $\overline{\mu}$ zur langen, bzw. kurzen Molekülachse abhängt. Oberhalb gewisser Relaxationsfrequenzen f_r , die für ε_{II} in kalamitischen Flüssigkristallen durchaus unter 1kHz liegen können, trägt die Orientierungspolarisation nicht mehr zur dielektrizitätskonstante bei. Ausgehend von der Onsager Theorie ergibt sich für die nematische Phase unterhalb der Relaxationsfrequenz ein linearer Zusammenhang zwischen der dielektrischen Anisotropie $\Delta \varepsilon$ und dem nematischen Ordnungsgrad S (Gl. 9). Darin hängen der Höhlungsfaktor h und Aktivitätsfaktor F mit einer Lorentz-ähnlichen Korrektur des lokalen elektrischen Feldes zusammen, wobei $\Delta \alpha$ die molekulare Polarisierbarkeitsanisotropie darstellt [35].

$$\Delta \varepsilon = \frac{NhF}{V\varepsilon_{o}} \left(\Delta \alpha - \frac{F\mu^{2}}{2k_{b}T} \left(1 - 3\cos^{2}\beta \right) \right) \cdot S$$
⁹

2.3.2. Doppelbrechung

Polarisiertes Licht

Licht breitet sich als transversale elektromagnetische Welle aus, elektrischer und magnetischer Feldvektor (\vec{E} und \vec{B}) schwingen in Phase im allgemeinen senkrecht zueinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Aus den Maxwellschen Beziehungen, die eine analytische Verknüpfung von \vec{E} und \vec{B} darstellen, folgt die Vorhersage der Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit $c = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1/2}$. Innerhalb eines Mediums vergrößern sich Permeabilität μ und Permittivität ϵ gegenüber des Vakuums und die Geschwindigkeit verringert sich zu $v = (\mu \epsilon)^{-1/2}$. Da für gebräuchliche Materialien $\mu \approx \mu_0$ gilt, beeinflussen die magnetischen Eigenschaften eines Mediums die Lichtgeschwindigkeit in der Regel nicht. Daraus folgt eine Beziehung zwischen relativer Dielektrizitätszahl $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ und absoluten Brechungsindex:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_{o}\mu_{o}}} \approx \sqrt{\epsilon_{r}} \qquad (\text{mit } \mu \approx \mu_{o} \text{ und } \epsilon_{r} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{o}}) \quad .$$
¹⁰

Wenn eine elektromagnetische Welle in ein Medium eindringt, führt die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld zu einer Polarisation der Moleküle. Da die Resonanzfrequenzen vieler elektronischer Anregungsvorgänge im UV-Bereich liegen, nimmt mit steigender Frequenz die Wechselwirkung mit der transparenten Materie zu, woraus sich die natürliche Dispersion des Brechungsindex ergibt [36].

Der elektrische Feldvektor natürlichen Lichts, das aus vielen nicht synchronisierten Quellen stammt, ist über alle Schwingungsrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung gleich verteilt (unpolarisiert). Vollständig polarisiertes Licht liegt vor, wenn sich die räumliche und zeitliche Entwicklung des \vec{E} -Vektors einer sich beispielsweise in z-Richtung, mit den Amplituden \hat{E}_x und \hat{E}_y ausbreitenden Welle wie folgt angeben lassen:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{E}_x e^{j(\varpi t - kz + \varphi_x)} \\ \hat{E}_y e^{j(\varpi t - kz + \varphi_y)} \end{pmatrix} = \hat{\vec{E}} \cdot e^{j(\varpi t - kz)}$$
mit der komplexen Amplitude: $\hat{\vec{E}} = \begin{pmatrix} \hat{E}_x e^{j\varphi_x} \\ \hat{E}_y e^{j\varphi_y} \end{pmatrix}$.

Grundlagen

Dabei wird die Welle durch Winkelgeschwindigkeit ϖ , Wellenzahl k, Zeit t, Ort z und den Nullphasenwinkeln φ_y bzw. φ_x vollständig beschrieben. Aus der Normierung der komplexen Amplitude, welche den Polarisationszustand der Welle charakterisiert, erhält man den dimensionslosen Jones-Vektor \vec{J} :

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{\hat{E}} \cdot \hat{\vec{E}} \quad \text{mit} \quad \hat{E} = \sqrt{\hat{E}_x^2 + \hat{E}_y^2}$$
 12

Die resultierenden zeitlichen Verläufe beliebig schwingender Komponenten führen zu Lissajous-Figuren. Entsprechend der konstanten Winkelgeschwindigkeit ergeben sich für polarisiertes Licht im allgemeinen elliptisch polarisierte Wellen. Linear und zirkular polarisierte Lichtwellen lassen sich durch bestimmte Phasendifferenzen $\delta = \varphi_y - \varphi_x$ und Amplitudenverhältnisse $\tan \varphi = \hat{E}_x / \hat{E}_y$ erzeugen [37].



Abb. 4 Lissajous-Figuren als Funktion der Phasendifferenz δ senkrechter Schwingungen gleicher Amplitude ($\phi = \pi/4$). Für die speziellen Fälle von linear und zirkular polarisiertem Licht sind die Jones-Vektoren angegeben, wie sie sich durch Einsetzen in die Gleichung 11 und 12 ergeben. Phasendifferenz δ und Gangunterschied Γ hängen über $\Gamma = \delta \lambda / (2\pi)$ miteinander zusammen. Die Pfeile geben die zeitliche Bewegungsrichtung des Feldvektors \vec{E} an.

Gebräuchliche Linearpolarisatoren sind dichroitische Polarisatoren, wie z.B. mit Jod dotierte und verstreckte Polymerfilme (Polaroid Filme). Durch die starke Anisotropie der Absorptionskoeffizienten kann das Licht im wesentlichen nur in einer Ebene den Polarisator durchdringen. Je nach Orientierung wird vertikal, horizontal und unter dem Winkel ϕ linear polarisiertes Licht durch die folgenden Jones-Vektoren unterschieden

$$\vec{J}_{v} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}, \qquad \vec{J}_{h} = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, \qquad \vec{J}_{\phi} = \begin{pmatrix} \cos\phi\\\sin\phi \end{pmatrix}.$$
 13

Lichtbrechung

Fällt ein Lichtstrahl schräg auf die Grenzfläche zweier isotroper, transparenter Materialien mit den Brechungsindizes n_A und n_B , so wird er nach dem Gesetz von Snellius gebrochen:

$$\frac{n_a \quad \alpha}{n_b} \quad \frac{(n_a < n_b)}{\beta} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_b}{n_a}$$
14

Die Lichtbrechung an der Grenzfläche beruht auf der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit in den Medien, die relativ zur Vakuumlichtgeschwindigkeit über den Brechungsindex definiert ist. Physikalisch hängt sie mit der molekularen Polarisation \bar{p}_{α} durch das lokale elektrische Feld des Lichts zusammen, die sich entsprechend Gleichung 4 mit der molekularen Polarisierbarkeit α ergibt. Aus der Relation zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante (Gl. 10) folgt über die Clausius-Mosotti Beziehung (Gl. 5) die Lorenz-Lorentz Gleichung (Gl. 15), die einen Zusammenhang zwischen mittlerer molekularer Polarisierbarkeit $\overline{\alpha}$ und dem Brechungsindex herstellt [38]

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{N}{V} \frac{\overline{\alpha}}{3\varepsilon_0}$$
¹⁵

Die molekulare Polarisierbarkeit stellt im allgemeinen eine symmetrische tensorielle Größe 2. Stufe dar. Bei isotroper Molekülverteilung und Orientierung kann eine mittlere molekulare Polarisierbarkeit $\overline{\alpha} = (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)^{-1/2} / 3^{-1/2}$ angenommen werden. Handelt es sich um anisotrope Materie, muß die Molekülorientierung bezüglich der Richtung des elektrischen Feldes berücksichtigt werden. Unter diesen Umständen ist es zweckmäßig, sich auf die Repräsentationsfläche des Dielektrizitätstensors $\underline{\varepsilon}_r$ aus Gleichung 16 zu beziehen, die allgemein ein dreiachsiges Ellipsoid darstellt (Fresnell'sches Ellipsoid):

$$\varepsilon_{xx}x^2 + \varepsilon_{yy}y^2 + \varepsilon_{zz}z^2 = 1$$
16

Fletcher ging von dem zu $\underline{\varepsilon}_r$ reziproken Tensor aus und gelangte zu einem Ellipsoid, dessen Halbachsen den Beträgen der prinzipiellen, sog. Hauptbrechungsindizes n_{α} , n_{β} und n_{γ} entsprechen und der als Indikatrix bezeichnet wird [39]. Die Indizierung wird stets so vorgenommen, daß $n_{\alpha} \leq n_{\beta} \leq n_{\gamma}$ gilt.

Anhand der Indikatrix kann das Verhalten von Lichtwellen beliebiger Fortpflanzungsrichtung in anisotropen Medien verfolgt werden. Sind alle drei Hauptbrechungsindizes unterschiedlich, handelt es sich um optisch biaxiale Materie (z.B. smektische C Phase - vgl. Kapitel 2.6). Die beiden optischen Achsen A, entlang derer scheinbare Isotropie besteht, können in Richtung von n_{γ} einen spitzen Winkel ($2V_{\gamma}$) einschließen (opt. zweiachsig positiv) oder einen stumpfen Winkel bilden (opt. zweiachsig negativ). Stehen die optischen Achsen senkrecht aufeinander, ist das Material opt. zweiachsig neutral (Abb. 5 links). Für uniaxiale Flüssigkristalle ist die Indikatrix ein Rotationsellipsoid. Seine Rotationsachse entspricht der optischen Achse des Flüssigkristalls, die mit dem Direktor \vec{n} zusammenfällt. Entlang dieser Richtung erfolgt die Lichtausbreitung v=c/n nur dem ordentlichen Brechungsindex n_o. In alle andere Richtungen erfolgt effektive Doppelbrechung $\Delta n' = n'_e - n_o$, bei der das Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen aufgespalten wird, die sich entsprechend des ordentlichen n_o und eines effektiven außerordentlichen Brechungsindex n_e' mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Medium ausbreiten. Maximale Doppelbrechung $\Delta n = n_e - n_o$, die als optische Anisotropie bezeichnet wird, besteht bei Lichteinfall senkrecht zur optischen Achse (bzw. parallel zu n_β im Falle biaxialer Materie, $\Delta n_b = n_{\gamma} - n_{\alpha}$). Mit den Bezeichnungen für die Richtung parallel und senkrecht zum Direktor folgt für die Doppelbrechung uniaxialer Flüssigkristalle:

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{||} - n_{\perp}$$
 17

Je nach Vorzeichen der Doppelbrechung spricht man von einem positiven $(n_{||} > n_{\perp})$ oder negativen $n_{||} < n_{\perp})$ optischen Charakter uniaxialer Flüssigkristalle (Abb. 5 rechts). Wegen der geringeren molekularen Polarisierbarkeit entlang des Direktors gilt für die nematische Phase diskotischer Moleküle $(N_D) \Delta n < 0$. Bei der nematischen Phase kalamitischer Moleküle (N) besteht, im Bereich optischer Frequenzen, in dieser Richtung die größere molekulare Polarisierbarkeit und es gilt $\Delta n > 0$.



 Abb. 5 Darstellung der Doppelbrechung durch die Indikatrix f
ür optisch biaxiale und uniaxiale Materie. Bei der biaxialen Indikatrix folgt der optische Charakter aus dem Winkel der Bisektrix 2V_γ (spitz=positiv, stumpf=negativ, 90°=neutral). F
ür die uniaxiale Indikatrix ergibt er sich durch das Vorzeichen von Δn.

Das Verhältnis der Differenzen von räumlich gemittelten Polarisierbarkeiten (α_{\parallel} bzw. α_{\perp}) sowie lateraler und transversaler molekularer Polarisierbarkeit (α_{\parallel} bzw. α_{t}) ist proportional zum Ordnungsgrad der nematischen Flüssigkristallphase. Dabei wird vorausgesetzt, daß α_{\parallel} und α_{t} als molekulare Größen nicht von der Temperatur abhängen und der Quotient $\overline{\alpha}/(\overline{n}-1)$, der näherungsweise den Einfluß des "inneren Feldes" berücksichtigt, unabhängig von der Doppelbrechung ist. Mit den isotropen Mittelwerten $\overline{\alpha}$ und \overline{n} kann dadurch der Ordnungsgrad S über Gleichung 18 bestimmt werden [25]:

$$\overline{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) , \quad \overline{n} = \sqrt{\frac{1}{3} (n_{\parallel} + 2n_{\perp})} , \qquad S = \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{\overline{n}^2 - 1} \cdot \frac{\overline{\alpha}}{\alpha_{\rm l} - \alpha_{\rm t}}$$
¹⁸

Polarisationsfarben

Durchstrahlt natürliches einfarbiges Licht nicht entlang einer optischen Achse doppelbrechendes Material, besitzen die senkrecht zueinander polarisierten Teilstrahlen beim Austritt aus der Probe einen durch die Wellenlänge λ und die Schichtdicke d bedingten Phasenunterschied. Für den Zusammenhang von Gangunterschied Γ und die Phasendifferenz δ gilt:

$$\Gamma = d \cdot \Delta n' = d \cdot (n'_e - n_o) \quad , \qquad \delta = 2\pi \cdot \frac{\Gamma}{\lambda}$$
¹⁹

Beim austretenden Licht werden keinerlei Interferenzen beobachtet. Auch beim Durchgang linear polarisierten Lichts durch das doppelbrechende Medium werden Interferenzen erst sichtbar, wenn die Schwingungsrichtungen der beiden Strahlen nach Verlassen des Mediums durch einen Analysator auf eine gemeinsame Schwingungsebene gebracht werden. Die Intensität I der Lichtwellenlänge λ hinter dem Analysator hängt über Gleichung 20 mit der Dicke der Probe (d), Form und Lage der lokalen Indikatrix (Δ n, ϕ) bezüglich der Polarisationsebene des eingestrahlten Lichts, der Intensität I_o sowie dem Winkel zwischen Polarisator und Analysator ψ zusammen [40].

$$I = I_o \left\{ \cos^2 \psi - \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \psi) \cdot \sin^2 \left(\pi \frac{d}{\lambda} \cdot \Delta n \right) \right\}$$
 20

Die verschiedenen Flüssigkristallphasen können, ihrem Aufbau entsprechend, charakteristische Direktorkonfigurationen mit typischen Punkt- und Liniendefekten zeigen. Wird die Probe in weißem Licht durch das Polarisationsmikroskop betrachtet, resultieren daraus typische, farbige Texturen anhand derer sich die unterschiedlichen Phasen allgemein gut identifizieren lassen.

2.3.3. Elastische Konstanten

Wirken weder Kräfte äußerer Felder noch Randeinflüsse der umgebenden Grenzflächen auf den Flüssigkristall, ist der Direktor \bar{n} einer ruhenden nematischen Flüssigkeit im Gleichgewicht homogen orientiert (\bar{n} =const.). Das sich selbst überlassene Direktorfeld strebt somit eine einheitliche Ausrichtung an. In einer deformierten nematischen Flüssigkeit ist die räumliche Richtungsänderung

des Direktors div (\bar{n}) klein, die Längen der Deformationen somit sehr groß im Vergleich zu molekularen Dimensionen. Zur Beschreibung der Deformationen ist es angemessen, wenn der Flüssigkristall als Kontinuum aufgefaßt wird, wobei alle thermodynamischen Größen auf ein Volumenelement dV des deformierten Flüssigkristalls bezogen werden [41]. In Anlehnung an die Elastizitätstheorie von Festkörpern wird angenommen, daß die elastische Deformation proportional zur mechanischen Spannung ist, die über den Elastizitätskoeffizienten durch das Hooksche Gesetz beschrieben wird.

Daraus folgt, daß die freie Energiedichte eines deformierten Direktorfeldes eine quadratische Funktion des Deformationstensors ist. Mit den elastischen Koeffizienten (Franksche Moduln) berücksichtigt dieser alle Beiträge der Grunddeformationen (Querbiegung K_1 , Torsion K_2 , Längsbiegung K_3), die im allgemeinen Fall in der Deformation des Direktorfeldes enthalten sind (Abb. 6).



Abb. 6 Schematische Darstellung der drei Grunddeformationstypen für das Direktorfeld eines Flüssigkristalls:
a) Querbiegung bzw. Spreizung ("splay") K₁, b) Torsion bzw. Verdrillung ("twist") K₂, c)

Längsbiegung bzw. Biegung ("bend") K_3 .

Die auf das Volumen normierte, spezifische freie Energie F einer nematischen Flüssigkeit setzt sich nach Oseen [42], Zocher [43], Frank [44] und Ericksen [45] aus dem Anteil der undeformierten Flüssigkeit $F_0(\rho,T)$, die nur von Dichte und Temperatur abhängt und der Deformationsenergie F_d zusammen

$$F_{d} = F - F_{o}(\rho, T) = \frac{1}{2} \left[K_{1} (\operatorname{div} \bar{n})^{2} + K_{2} (\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n})^{2} + K_{3} (\bar{n} \times \operatorname{rot} \bar{n})^{2} \right].$$
 21

Da für den Direktor \vec{n} wegen der Identität $\nabla \vec{n}^2 = 0$ die Gleichung $(\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n}) = -(\vec{n} \nabla) \vec{n}$ gilt, kann das letzte Glied auch in der Form $K_3((\vec{n} \nabla) \vec{n})^2$ geschrieben werden [41].

Während umfangreiche experimentelle Arbeiten zu den elastischen Konstanten der nematischen Phase kalamitischer Verbindungen vorliegen [46], existieren nur wenig Veröffentlichungen, in denen die elastischen Koeffizienten für die nematische Phase diskotischer Verbindungen untersucht wurden [47,6,48,49,50,5,7]. Diese bezogen sich auch nur auf die Bestimmung von K₃ oder K₁ bzw. auf das Verhältnis von K₁/K₃. Zuverlässige Werte des Koeffizienten für die elastische Verdrillungsdeformation liegen bislang nicht vor.

Die ersten theoretischen Ermittlungen zum Verhältnis der elastischen Konstanten wurden durch Molekularfeldrechnungen durchgeführt [51]. Neuere Arbeiten benutzten die Dichtefunktionaltheorie [4] oder Computer-Simulationen auf der Basis von Gay-Berne Paarpotentialen [52]. Gemäß all dieser theoretischen Untersuchungen hängt das Verhältnis der elastischen Konstanten in der nematischen Phase von der Formanisotropie der Moleküle ab (Abb. 7). Demzufolge sollte für die diskotisch nematische Phase die Konstante K₂ (Verdrillung) den größten Wert aufweisen, während sie für stäbchenförmige Moleküle die kleinste der drei Konstanten darstellt.



Abb. 7 Theoretischer Verlauf der Elastizitätskoeffizienten (K₁ - Spreizung, K₂ - Verdrillung, K₃ - Biegung) beim Übergang von scheibenförmigen zu stabförmigen Molekülen (Kugel: K₀) aus [4].

Abgesehen von wenigen Abweichungen, bestätigen die experimentellen Untersuchungen die theoretische Ableitung ($K_3 > K_1 > K_2$) für die kalamitisch nematische Phase im wesentlichen [53]. Im Falle der nematischen Phase diskotischer Verbindungen konnte bislang nur die Relation $K_1 > K_3$ experimentell nachgewiesen werden. Um die theoretische Vorhersage ($K_2 > K_1 > K_3$) überprüfen zu können, fehlen bisher zuverlässige Werte aller drei elastischen Konstanten eines diskotisch nematischen Systems.

2.4. Cholesterische Phase

Die cholesterische Phase unterscheidet sich von der nematischen Phase durch ein zusätzliches Ordnungsprinzip, das darin besteht, daß die Orientierung des Direktors der Struktur einer Helix folgt, die sich linkshändig (p<0) oder rechtshändig (p>0) entlang der Helixachse \bar{z} ausbreiten kann (Gl. 22). Diese verdrillte nematische Phase (Abb. 8), die nur auftreten kann sofern chirale Molekülstrukturen anwesend sind, wurde erstmals an bestimmten Cholesterinestern beobachtet und wird daher als cholesterische Phase, oder auch als chiral-nematische Phase bezeichnet [54,19]. Die cholesterische N*-Phase wurde an zahlreichen kalamitischen Systemen untersucht, eine analoge diskotisch cholesterische N_D*-Phase wurde über die hier durchgeführten Untersuchungen hinaus bisher nur in wenigen chiralen Verbindungen gefunden [17,55,56].



 Abb. 8 Struktur der cholesterischen Phase prolater (links) und oblater (rechts) Flüssigkristallmoleküle für den Fall, daß der Direktor einer linkshändigen helikalen Ordnung folgt (p<0). Die rechtshändige cholesterische Struktur ergibt sich durch ein positives Vorzeichen der Helixganghöhe p.

Wird der nematischen Phase eine optisch aktive Substanz hinzugefügt, läßt sich in ihr eine helikale Ordnung erzeugen, für die zumindest im Bereich kleiner Konzentrationen einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Ganghöhe 1/p und der Dotierstoffkonzentration c aufweist. Die Steigung d(1/p) / dc dieser Beziehung wird als "helical twisting power" (htp) bezeichnet (Gl. 23) und stellt ein Maß für das Verdrillungsvermögen der chiralen Verbindung dar [57]. Die durch solche Mischungen erhaltene verdrillte nematische Phase wird im allgemeinen als induzierte cholesterische Phase bezeichnet.

$$htp \equiv \lim_{c \to 0} \frac{1}{p \cdot c}$$
²³

Die htp eignet sich ebenfalls zur Beschreibung von cholesterischen Mischungen mit mehren chiralen Komponenten, da sich bei nicht zu hoher Gesamtkonzentration der chiralen Verbindungen die reziproke Ganghöhe additiv zu den Verdrillungsvermögen der Einzelkomponenten verhält (Gl. 24). htp_i bezeichnet darin die auf Gew% (Gewichtsprozent) bezogene "helical twisting power" der einzelnen chiralen Verbindung [58].

$$\frac{1}{p} = \sum_{i} htp_i \cdot c_i$$
24

Die lineare Beziehung zwischen 1/p und c bleibt in der Regel über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten, sobald es sich um chiral-racemische Systeme handelt, deren enantiomere Verbindungen selbst cholesterische Flüssigkristalle darstellen.

Bei genügend kleiner Ganghöhe ist aufgrund der helikalen Anordnung in der doppelbrechenden Materie ist die cholesterische Phase optisch einachsig und optisch aktiv. Der optische Charakter wird durch Form und Lage der Moleküle bedingt und ist positiv im Falle oblater bzw. negativ im Falle prolater Verbindungen.

Allgemein führt eine gleichsinnige helikale Anordnung von Atomen oder Molekülen in anisotropen Materialien zu einer optischen Aktivität, die sich makroskopisch mit sichtbarem Licht als spezifische optische Rotation ([α] in °/mm) messen läßt. In der dynamischen Theorie zur Lichtausbreitung wird die Drehung der Schwingungsebene α als Folge der zirkularen Doppelbrechung (n_L-n_R), aufgefaßt [59]. Die links- und rechtszirkular polarisierten Komponenten des linear polarisierten Lichts der Wellenlänge λ besitzen demnach unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten in dem optisch aktiven Material. Als Folge bildet sich zwischen beiden zirkularen Wellen im Medium eine Phasendifferenz $\delta = \varphi_L - \varphi_R$ aus, die mit abnehmender Wellenlänge zunimmt (Gl. 25). Aus Phasendifferenz und Superposition der zirkularen Wellen ergibt sich nach Verlassen der Probe der Drehwinkel α [40],

$$\delta = \phi_{\rm L} - \phi_{\rm R} = 2\pi \cdot (n_{\rm L} - n_{\rm R}) \cdot \frac{d}{\lambda} = 2 \cdot \alpha , \quad [\alpha] = \frac{\delta}{2d} \quad . \tag{25}$$

Je nach Verhältnis von Ganghöhe der Helixstruktur p und Wellenlänge des Lichts λ , mit der sie betrachtet wird (das soll hier nur für den sichtbaren Bereich gelten), müssen drei Fälle unterschieden werden:

a)
$$p \ll \lambda$$
, b) $p \approx \lambda$, c) $p \gg \lambda$.

Die Situation (a) tritt in optisch aktiven Kristallen wie beispielsweise α -Quarz auf, in dem die {SiO₄}-Tetraederketten verdrillte Strukturen mit Ganghöhen um 5-10 Å ausbilden (p/ $\lambda \approx 10^{-3}$). Dabei wird zirkulare Doppelbrechung mit normaler Dispersion beobachtet. Das heißt, die optische Rotation steigt mit abnehmender Wellenlänge proportional λ^{-2} . Der Fall (b) entspricht cholesterischen Phasen mit Ganghöhen im Bereich der Lichtwellenlänge (p/ $\lambda \approx 1$). Bei größeren Ganghöhen im Vergleich zur Lichtwellenlänge liegen verdrillte Mauguin-Strukturen vor [60], in ihnen wird die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts bei Ausbreitung entlang der Helixachse mit der Richtung des Direktors gedreht.

Bei Verringerung der cholesterischen Ganghöhe in den Bereich der Lichtwellenlänge (Fall b) erhöht sich zunächst die optische Rotation enorm, und es werden bis zu drei Größenordnungen höhere Drehwerte beobachtet als in gewöhnlichen, optisch aktiven Festkörpern oder Flüssigkeiten [61]. In diesem Bereich findet ein annormaler Verlauf der Rotationsdispersion (ORD) statt.

Mit abnehmender Wellenlänge divergiert die Rotation. In der Umgebung der Selektivreflexionswellenlänge ändert sich der Polarisationszustand des in Transmission beobachteten Lichts von linear zu elliptisch. Und in einem schmalen Bereich um λ_0 findet die vollständige Aufspaltung des linear polarisierten Lichts in seine gegensinnigen zirkularpolaren Anteile statt. Während das der cholesterischen Helix gleichsinnige Licht dabei selektiv reflektiert wird, kann das gegensinnige transmittieren.

Bei weiter abnehmender Wellenlänge verringert sich die optische Rotation mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder, um nach Durchlaufen eines Extremums der "normalen" ORD zu folgen [62] (Abb. 9). Das Vorzeichen der Rotation im Bereich $\lambda < \lambda_0$ ist positiv für die rechtshändige und negativ für die linkshändige Helixstruktur. Entgegen der normalen Reflexion an Metalloberflächen, bei der sich die Händigkeit zirkular polarisierten Lichts umkehrt, bleibt sie bei der Selektivreflexion an cholesterischen Phasen erhalten.



Abb. 9 Optische Rotationsdispersion und Reflexionsspektrum in Umgebung der Selektivreflexionswellenlänge λ_0 am Beispiel einer rechtshändigen, cholesterischen Phase.

Zur Beschreibung der Lichtausbreitung entlang der cholesterischen Helix löste De Vries die Maxwell-Gleichungen für verdrillte doppelbrechende Materialien [63]. Daraus erhielt er einen Zusammenhang zwischen der optischen Rotation $\partial \psi/\partial z$ und den Brechungsindizes n_{II}, n_{\perp} sowie der cholesterischen Ganghöhe p:

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = -\frac{p^3 \pi}{8\lambda^2} \cdot \frac{n_{II}^2 - n_{\perp}^2}{p^2 (n_{II}^2 + n_{\perp}^2) - 2\lambda} \quad . \tag{26}$$

Als Funktion der Wellenlänge liefert diese Beziehung die optische Rotationsdispersion. Bei der Selektivreflexionswellenlänge λ_0 (Gl. 27) verschwindet der Nenner, und die ORD weist eine Singularität mit Vorzeichenwechsel auf, wie sie experimentell beobachtet wird [64].

$$\lambda_{o} = p \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \left(n_{II}^{2} + n_{\perp}^{2} \right)} = \overline{n} \cdot p$$
27

Die Lichtausbreitung in beliebige Richtungen konnte durch die Anwendung der Maxwell'schen Theorie unter Berücksichtigung des vollständigen dielektrischen Tensors mit Hilfe der Matrizenrechnung gelöst werden [65,66].

Die bei λ_0 auftretende selektive Lichtstreuung läßt sich als Bragg-Reflexion in einem Medium mit der Identitätsperiode p/2 verstehen. Entsprechend der Beziehung 28 ergibt sich für den allgemeinen Fall der beliebig orientierten periodischen Struktur (Abb. 10) eine für die Bragg-Wellenlänge gewohnte Winkelabhängigkeit. Für den Fall der senkrecht zur Substratfläche ausgerichteten Helixachse, wie er bei der planar orientierten cholesterischen Phase vorliegt, vereinfacht sich die Winkelabhängigkeit zu Gleichung 29. Bei Beleuchtung mit weißem Licht ergeben sich somit je nach Blickrichtung und Helixorientierung metallisch schimmernde Farben, wie sie unter anderem

Grundlagen

auch an Goldkäfern beobachtet werden, deren Panzer teilweise aus erstarrten cholesterischen Strukturen bestehen [67,68].



Abb. 10 Zur Winkelabhängigkeit der Bragg-Wellenlänge bei der Selektivreflexion nach [69].

Bei der Beschreibung durch die Bragg-Bedingung ($\lambda = 2d \cdot \cos\theta$) ist darauf zu achten, daß die Wellenlänge innerhalb der cholesterischen Phase durch den mittleren Brechungsindex $\overline{n} = (1/2(n_{11}^2 + n_{\perp}^2))^{1/2}$ korrigiert wird. Dabei muß auch die Lichtbrechung an der Flüssigkristall-Luft Grenzfläche nach Snellius berücksichtigt werden ($\sin\alpha_1 = \overline{n} \cdot \sin\alpha_1$ und $\sin\alpha_2 = \overline{n} \cdot \sin\alpha_2$). Der in der Bragg-Gleichung enthaltene Glanzwinkel θ ergibt sich aus $\theta_1 = \alpha_1 + \beta$ und $\theta_2 = \alpha_2 - \beta$ zu $\theta = (\theta_1 + \theta_2)/2 = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$, wodurch die Bragg-Gleichung

$$\lambda(\alpha_1, \alpha_2) = \overline{n} \cdot p \cdot \cos\left[\frac{1}{2}\left\{\arcsin\left(\frac{\sin\alpha_1}{\overline{n}}\right) + \arcsin\left(\frac{\sin\alpha_2}{\overline{n}}\right)\right\}\right]$$
²⁸

eine Funktion vom Einfalls- und Ausfallswinkel α_1 , α_2 wird [69]. Ist die Helixachse senkrecht zur Grenzfläche orientiert ($\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \Theta$), vereinfacht sich mit cos²x=1-sin²x die Bragg-Gleichung zu

$$\lambda(\Theta) = \overline{n} \cdot p \cdot \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\Theta)}{\overline{n}^2}} \quad .$$
²⁹

Für parallel zur Helixachse einfallendes Licht ($\alpha_1 = \alpha_2 = \Theta = 0$) wird nur ein Reflexionsmaximum beobachtet, die Bragg-Gleichung 29 geht dabei in die De Vries-Gleichung 27 über und das reflektierte Licht ist vollständig zirkular polarisiert. Fällt das Licht nicht parallel zur Helixachse ein, wird mit steigender Neigung das reflektierte Licht zunehmend elliptisch polarisiert, und es können auch Reflexe höherer Ordnung beobachtet werden [70].

Die ersten Theorien zur cholesterischen Phase waren mechanische Modelle, die zur Erklärung der Verdrillung von sterischen Packungseffekten ausgingen. Werden chirale Objekte so zusammengefügt, daß sich eine maximale Berührungsfläche ergibt, resultiert im allgemeinen ein konstanter Winkel, um den die Objekte einander ausweichen müssen. Die Betrachtung der Packung lieferte zur Beschreibung der experimentellen Beobachtungen jedoch nur ungenaue beziehungsweise falsche Resultate [69]. Selbst bei hochverdrillten cholesterischen Phasen mit Ganghöhen von weniger als einem Mikrometer wären die realistischen Winkel zwischen den ausgezeichneten Molekülachsen viel zu klein, als daß sie sich durch sterische Hinderungen ergeben könnten [71].

Goossens lieferte durch die Erweiterung der Maier-Saupe Theorie einen molekular-statistischen Ansatz zur Erklärung der chiral-nematischen Verdrillung [72]. Er berücksichtigte durch die Einführung einer Störung neben den Dipol-Dipol Dispersionswechselwirkungen zur Beschreibung der nematischen Ordnung auch die Dipol-Quadrupol Wechselwirkungen, aus denen die Verdrillung resultiert. Formal werden zwei "quasi-nematische" Schichten (a und b) betrachtet, die in Richtung der Helixachse einen Abstand r_{ab} zueinander einnehmen und sich um den Winkel θ gegeneinander verdrehen. Nach Mittelwertbildung über alle Orientierungen und Positionen der Moleküle liefert das Modell einen Ausdruck für das Potential (-V_{ab}) zwischen den Schichten

$$-V_{ab} = \frac{3}{16r_{ab}^4} \cdot \left(\alpha\cos(2\theta) + \frac{2\beta}{r_{ab}}\sin(2\theta)\right) \quad . \tag{30}$$

 α und β resultieren aus der Störungsrechnung 2. Ordnung und berücksichtigen die Summe aller Dispersionswechselwirkungen, indem sie die Komponenten der Dipol- und Quadrupolmomente enthalten. Durch Minimierung von -V_{ab} ergibt sich der Gleichgewichtswinkel für die Verdrillung zwischen den Schichten a und b, sowie deren Gleichgewichtsabstand r_{ab}, aus dem sich die Ganghöhe p errechnet

$$\Theta = \frac{\beta}{\alpha \cdot r_{ab}} , \quad p = \frac{2\pi \cdot r_{ab}}{\Theta} .$$
31, 32

 α bezieht sich auf die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit. β ist von Null verschieden und führt zu einem "twist" zwischen den Schichten, wenn die beteiligten Moleküle keine Drehinversionssymmetrie besitzen, also chiral sind. Weiterhin folgt aus dem Modell, daß die Orientierungsverteilungsfunktion der chiralen Moleküle nicht rotationssymmetrisch sein darf.

Ausgehend von der Goossens-Theorie wurde die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe in induzierten cholesterischen Phasen durch die Temperaturabhängigkeit eines zusätzlichen Potentials beschrieben, das für eine Hinderung der Rotation verantwortlich sein soll [73]. Da die Rotationshinderung mit steigender Temperatur geringer wird, nimmt die Helixganghöhe im Rahmen dieser Betrachtung zu, was für viele, aber nicht alle experimentelle Beobachtungen zutrifft. Goossens selbst erweiterte seine molekular-statistische Theorie, um die Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe zu erklären, indem er alle zur Beschreibung der chiral-nematischen Phase notwendigen Ordnungsparameter berechnete [74].

Vertogen und van der Meer entwickelten ein Modell, das die molekular-statistische Theorie mit der Kontinuumstheorie verknüpft, in der auch die Packungsentropie der chiralen Teilchen in die elastische Deformation der nematischen Ordnung mit eingeht. Die Temperaturabhängkeit der Ganghöhe wird bei dieser Betrachtung auf die sich mit der Temperatur ändernden elastischen Konstanten zurückgeführt [75].

Ein anderes einfaches Modell geht von der thermischen Bewegung der Moleküle innerhalb der cholesterischen Struktur aus. Diese kann dazu führen, daß die Moleküle einen größeren Abstand zueinander einnehmen, wodurch sich die Ganghöhe vergrößert. Andererseits ist es auch möglich, daß die Azimut-Bewegung zunimmt, wodurch der mittlere Winkel, um den die Moleküle einander ausweichen, ansteigt und zu einer Verkürzung der Ganghöhe führen könnte [76].

Bislang entsteht der Eindruck, daß die Entwicklung der Ganghöhe mit der Temperatur eine individuelle Eigenschaft des cholesterischen Systems ist und in Einzelfällen vorhergesagt werden kann, wenn ausreichend Informationen über Geometrie, mögliche Wechselwirkungen und temperaturabhängige Konformationsänderungen der chiralen Verbindung bekannt sind [77].

2.5. Blaue Phasen

Blaue Phasen ("blue phases" BP's) sind flüssigkristalline Phasen, welche in einem sehr schmalen Temperaturbereich zwischen der isotropen und der cholesterischen Phase auftreten, sobald die cholesterische Ganghöhe im Bereich der Klärtemperatur ausreichend kleine Werte, in der Regel kleiner als ein Mikrometer, aufweist [78]. In vielen Systemen konnten bis zu drei thermodynamisch stabile Modifikationen der Blauen Phasen beobachtet werden, die entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens bei zunehmender Temperatur mit BPI, BPII, und BPIII bezeichnet werden [79]. Während unterhalb der Blauen Phasen gewöhnlicherweise die N*-Phase auftritt, sind auch einige Systeme bekannt geworden, in denen smektisch A - BP und TGB - BP Phasenumwandlungen beobachtet wurden [80-84].



Die Blauen Phasen zeigen einerseits Selektivreflexion, wie sie von der cholesterischen Phase her bekannt ist, andererseits sind sie optisch und dielektrisch isotrop. Bei schwacher Verdrillung des nematischen Direktorfeldes ist die Ausbildung der Helixstruktur entlang einer Richtung stabil und die cholesterische Phase wird beobachtet. Bei starker Verdrillung wird der lokale nematische Ordnungsgrad gestört und es besteht die Tendenz, eine helikale Anordnung in alle Richtungen senkrecht zum nematischen Direktor auszubilden, woraus die im englischen als "double twist" bezeichnete Struktur resultiert (Abb. 13a).

Es ist nicht möglich mehr als drei solcher "double twist"-Strukturen anzuordnen, ohne daß zwischen ihnen Singularitäten, sogenannten Defektlinien auftreten (Abb. 13b und 13c), die energetisch

ungünstig sind und vom Flüssigkristall vermieden werden, so lange die defektfreie Verdrillung entlang einer Richtung günstiger ist. Im Bereich der Klärtemperatur ist die freie Energie der cholesterischen Phase jedoch hoch und ein Arrangement zwischen den "double twist"- Strukturen und den im Kern isotropen Defektlinien kann einen Energiegewinn bedeuten [85]. Berechnungen nach der Landau-Theorie konnten zeigen, daß in bestimmten Gebieten der Chiralitäts-Temperatur-Ebene kubische Überstrukturen der helikalen Phase thermodynamisch stabil sein sollten [86]. Dabei kommt es zu einer regelmäßigen Organisation der Defektlinien in Form eines kubisch primitiven Defektgitters mit der Raumgruppe P4₂32 (O²) für die BPII (Abb. 13d) und einer kubisch innenzentrierten Defektstruktur mit der Raumgruppe I4₁32 (O⁸) für die BPI (Abb. 13e). Zwischen den Defektlinien bestehen die flüssigkristallinen "double twist"-Strukturen, die entsprechend des cholesterischen Drehsinns ausschließlich eine linkshändige oder Rechtshändige helikale Ordnung aufweisen.



Abb. 11 Blaue Phasen in einem experimentellen Phasendiagramm für ein chiral-racemisches System [87]

Die nach der Landau-Theorie für Phasenübergänge von Grebel, Hornreich und Shtrikman berechneten Phasendiagramme (GHS-Theorie [86]) zeigen nur grobe Übereinstimmungen mit den experimentell beobachteten (Abb. 11). In ihnen ließen sich zwar die BPII-Modifikation als kubisch primitive O²-Struktur und die BPI als kubisch raumzentrierte O⁸-Struktur identifizieren, das Verschwinden der BPII mit steigender Chiralität κ (~1/p) wird jedoch nicht wiedergegeben. Zudem tritt unterhalb der isotropen Phase eine weitere kubisch raumzentrierte Struktur der Raumgruppe O⁵

Grundlagen

auf (Abb. 12a), die auch in Erweiterungen der GHS-Landau-Theorie vorhergesagt wird [88], experimentell aber nie beobachtet wurde.

Ein wesentlicher Schritt zum Verständnis der experimentellen Phasendiagramme gelang Jochen Englert, der im Rahmen seiner Dissertation den Einfluß von Fluktuationen auf die theoretisch berechneten Phasendiagramme untersuchte. Ihre Berücksichtigung führte nicht nur zu einer korrekten Beschreibung der Phasenfolge mit steigender Chiralität (Abb. 12b), sondern lieferte auch Hinweise, daß sie zur Beschreibung des seit einigen Jahren beobachteten, kontinuierlichen *BPIII-isotrop* Übergangs dienen könnten [89,90].



Chiralität ĸ (~1/p)

Abb. 12 Durch die Entwicklung der freien Energie nach Landau [91] und deren Minimierung erhaltene Phasendiagramme: Berechnung nach der GHS-Theorie [86] (a) und ihrer Weiterentwicklung unter Berücksichtigung von Fluktuationen (c) nach [89].

Aufgrund der großen Elementarzellen, in denen um 10⁶-10⁸ Moleküle enthalten sind, ergeben sich Gitterperioden im Bereich von 0.1-1µm. Hinweise auf eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte gibt es dabei nicht. Die Periodizität ist ausschließlich die eines komplexen Orientierungsmusters, in dem die Moleküle relativ frei diffundieren können [92].

Wegen der langen Gitterperioden wird an den kubischen Modifikationen Bragg-Streuung sichtbaren Lichts beobachtet, das ebenso wie bei der Selektivreflexion an der cholesterischen Phase, entsprechend des Drehsinns der vorgeschlagenen "double twist" Strukturen, links- oder rechtszirkular polarisiert ist. Der Gitterebenenabstand (d_{hkl}) einer durch die Millerschen Indizes (h,k,l) beschriebenen Netzebenenschar wird in der kubischen Symmetrie durch Gleichung 33 beschrieben [93]. Die Winkelabhängigkeit der an diesen Ebenen stattfindenden Selektivreflexion kann durch die Bragg-Gleichung berechnet werden (Gl. 34). Θ stellt dabei den Winkel zwischen dem Lichtstrahl außerhalb der Probe und dem Normalenvektor der Netzebenenschar (hkl) dar.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
33

$$\lambda(\Theta) = 2\overline{n} \cdot \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\Theta)}{\overline{n}^2}}$$
³⁴

Die Zuordnung der Reflexe unter Berücksichtigung der optischen Auswahlregeln [94] und die Analyse ihrer Intensitäten sowie Polarisationszustände im Rahmen des Müller Matrix Formalismus erlaubten Rückschlüsse, mit denen der Bravais-Typ und die Raumgruppe der kubischen Modifikationen nachgewiesen werden konnten [95,96].

Im Falle der primitiven Struktur der BPII ordnen sich die Defektlinien zu zwei sich gegenseitig durchdringenden Systemen von Tetrapoden auf einem Diamantgitter nach dem Prinzip der Minimalflächen an. Dieselbe Architektur wird auch durch Blockcopolymere und lyotrope Systeme in engen Bereichen der entsprechenden Parameterräume ausgebildet und tritt häufig zwischen lamellarer und zylindrischer Morphologie in Erscheinung, für die sich die Bezeichnung OBDD-Struktur (engl.: ordered bicontinuous double diamant) in der Literatur durchgesetzt hat [97,98].



Abb. 13 Bei einer kontinuierlichen Verdrillung in alle Richtungen senkrecht zum nematischen Direktor (hier linkshändig, repräsentiert durch die Linien) resultiert eine zylinderförmige "double twist" Struktur (a). Das Zusammentreffen dreier "double twist" Strukturen kann defektfrei sein (c), mit mehreren "double twist" Zylindern müssen aber auch -1/2-Defektlinien auftreten, wenn sich die Entwicklungsrichtungen der verdrillten Direktorfelder an der Berührungsfläche kreuzen (b).

Die kubisch innenzentrierte Elementarzelle der BPI-Modifikation mit der Raumgruppe $I4_132$ (O⁸) läßt sich im Rahmen dieses Modells [85] mit der in (**d**) gezeigten Ordnung der "double twists" vereinbaren, während sich für die kubisch primitive BPII-Struktur mit der Raumgruppe P4₂32 (O²) die in (**e**) dargestellte Anordnung ergibt. Links daneben sind die jeweils resultierenden -1/2-Defektlinien dargestellt (nach [99]).

Die Struktur der BPIII, welche beim Abkühlen als amorpher blauer "Nebel" aus der isotropen Phase erscheint [100], weshalb sie im englischen häufig als "blue fog" bezeichnet wird, ist bislang nicht eindeutig geklärt worden. Sie zeigt ebenfalls Selektivreflexion zirkular polarisierten Lichts, allerdings nur wenn die Probenoberfläche senkrecht zum einfallenden und reflektierten Licht orientiert ist [101], und sie besitzt eine hohe optische Aktivität, was auf die Anwesenheit helikaler Strukturen hindeutet. Die sehr breiten Selektivreflexions- und ORD-Spektren widersprechen jedoch einer periodischen Fernornung, wie sie in der BPI und BPII vorliegt [102,103].

Anhand kalorimetrischer Messungen konnte gezeigt werden, daß im Vergleich der Phasenübergänge *cholesterisch-BPI-BPII-BPIII-isotrop* die letzte Umwandlung die größte latente Wärme besitzt [104].

Ein beträchtlicher Teil der allen Phasen zugrunde liegenden Orientierungsstrukturen könnte somit bereits in der BPIII ausgebildet werden. Es wurden im wesentlichen zwei Modelle vorgeschlagen, in denen verdrillte Strukturen vorliegen, die keine weitreichende Orientierungsfernordnung aufweisen. Das "Quasikristall"-Modell geht von einer ikosaedrischen Überstruktur der cholesterischen Ordnung aus (Abb. 14b). Berechnungen nach der Landau-Theorie ergaben für die quasikristalline Struktur jedoch keine stabile Phase zwischen der kubischen Modifikation und der isotropen Flüssigkeit [105,106]. Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Präparaten schockgefrorener BPIII zeigten ungeordnete Filamente [107], von denen angenommen wurde, daß es sich um "double twist" Strukturen handeln könnte, die gekochten Spaghetti gleich ungeordnet vorliegen (Abb. 14a)[101].



Abb. 14 Modellvorschläge zur amorphen Struktur der BPIII: In dem "Spaghetti"-Modell treten die "double twist"-Strukturen und folglich auch die Disklinationen in ungeordneter Weise auf (a). Quasikristalline Überstrukturen der cholesterischen Ordnung wurden in einem Ikosaeder-Modell angenommen (b). Die Abbildungen stammen aus [108].

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß in Systemen hoher Chiralität ein kritischer Punkt auftreten kann, oberhalb dessen die Phasenumwandlung erster Ordnung verschwindet und die BPIII kontinuierlich in die isotrope Phase übergeht [109]. Unter der Annahme, daß sich die Phasenumwandlung *Flüssig-Gas* und *BPIII-Isotrop* entsprechen, wurde von Lubensky und Stark eine theoretische Beschreibung des kritischen Punktes vorgeschlagen [110].

Eindrucksvolle Computersimulationen, in denen, ausgehend von der kalamitisch nematischen Phase, bei steigender Chiralität die cholesterische Phase und Gefüge geordneter sowie ungeordneter "double twist"-Strukturen auftreten, wurden von Reiner Memmer vorgestellt. Er erweiterte das zur Simulation achiraler Flüssigkristallphasen benutzte Gay-Berne Paarpotential mit einem chiralen Term. Dieser sorgt dafür, daß die gegeneinander verdrehte Anordnung zweier Teilchen die energetisch günstigere ist. Die stärke des chiralen Terms und die Richtung, in welche er wirken soll, wird durch Vorzeichen und Größe eines Chiralitätsparameters c variiert [111].

Mit seinen Untersuchungen zum Einfluß der Chiralität auf Systeme diskotischer Teilchen konnte er ebenfalls die Struktur der N_D^* -Phase und eine regelmäßige Ordnung bei hoher Chiralität simulieren, die dem "double twist" Modell der BPII entspricht (Abb. 15). Zur Unterscheidung von kalamitischen Systemen werden im Falle diskotischer Moleküle die Blauen Phasen mit BP_DI, BP_DII und BP_DIIII abgekürzt [18].



Abb. 15 Momentaufnahmen 256 diskotischer Teilchen, die sich bei einer konstanten Temperatur, von links nach rechts, für c=0 in der nematischen, für c=-0.85 in der cholesterischen und c=-1.5 in der Struktur der Blauen Phase BP_DII organisieren. Die Abbildungen, in denen die Teilchen entsprechend ihrer Orientierung zur Papierebene eingefärbt wurden, hat Reiner Memmer zur Verfügung gestellt [112].

2.5.1. Verhalten der Blauen Phasen im elektrischen Feld

Unter dem Einfluß elektrischer Felder beobachtet man in Blauen Phasen eine kontinuierliche Deformation der kubischen Struktur (Elektrostriktion), der sich mit steigender Feldstärke Phasenumwandlungen anschließen [113,114].

Elektrostriktion

Wird ein Dielektrikum in ein elektrisches Feld gebracht, dann verschieben sich die Ladungen darin und die Folge kann eine mechanische Deformation bzw. eine mechanische Spannung sein. Beides wird als Elektrostriktion bezeichnet und stellt eine Response-Eigenschaft des Dielektrikums dar. Handelt es sich bei dem Dielektrikum um Kristalle, kommt es zu einer kontinuierlichen Verzerrung der Gitterstruktur, die sich nach Potenzen der elektrischen Feldstärke entwickeln läßt und in guter Näherung proportional einem linearen und einem quadratischen Term des bestehenden elektrischen Feldes ist (Gl. 37). Der lineare Anteil koppelt an polare Gleichgewichtsstrukturen und wird aus historischen Gründen oft als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet, ein Vorzeichenwechsel des Feldes bewirkt hierfür die Umkehrung der Deformation [115]. Die meist nur sehr schwache Deformation, die proportional zum quadratischen Term ist, kann in allen Kristallklassen und isotropen Medien (darunter auch Flüssigkeiten) auftreten, sie ist unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes und wird Elektrostriktion im engeren Sinn genannt. Diese Deformation wird durch einen symmetrischen Verzerrungstensor ε zweiter Stufe beschrieben (Gl. 35), der über den Elektrostriktionstensor γ vom Quadrat des angelegten elektrischen Feldes abhängt (Gl. 38).

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$
³⁵

Der Vektor \vec{u} gibt Größe und Richtung der Verschiebung an, die der Punkt \vec{x} im Material bei der Deformation erfährt. Während die Diagonalelemente ε_{ii} eine Streckung oder Stauchung der Elementarzelle entlang der Hauptachsen beschreiben, wird eine Scherdeformation über die Nichtdiagonalelemente ausgedrückt (Abb. 16). Sollte bei der Deformation eine relative Volumenänderung $\Delta V/V$ auftreten, wäre sie etwa gleich der Spur des Verzerrungstensors:



Abb. 16 Zur Wirkung des Verzerrungstensors auf die Elementarzelle der kubischen Gitterstruktur.

Die Deformation des Orientierungsgitters kann durch die Änderung der Netzebenenabstände erfaßt werden, die sich spektroskopisch durch Beobachtung der Bragg-Wellenlänge (Gl. 34) bestimmen lassen. Die Änderung der Selektivreflexionswellenlänge tritt unter dem Einfluß von Wechselfeldern auf und ist unabhängig von der Polarität des Feldes. Wie aufgrund der apolaren Struktur der Blauen Phasen zu erwarten war, handelt es sich dabei offensichtlich um Elektrostriktion ohne piezoelektrischen Anteil.

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k=1}^{3} \gamma_{ijk} E_k + \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} \gamma_{ijkl} E_k E_l + \dots$$
³⁷

Somit verschwindet der lineare Term des Verzerrungstensors in Wechselfeldern und Gleichung 37 enthält nur noch den quadratischen Term mit dem Elektrostriktionstensor (Gl. 38).

Die Elektrostriktion in den Blauen Phasen hängt in charakteristischer Weise mit dem Vorzeichen der molekularen dielektrischen Anisotropie zusammen. In der Abbildung 13 läßt sich erkennen, daß
durch die kubische Anordnung der "double twist"-Zylinder alle Direktororientierungen gleichermaßen auftreten, wodurch sich die Isotropie der BP-Gleichgewichtsstrukturen ergibt.

Bei Gegenwart eines elektrischen Feldes werden entsprechend der DK-Anisotropie bestimmte Orientierungen des Direktors bevorzugt. Im Falle einer dielektrisch positiven Verbindung wird sich mit steigender Feldstärke der Direktor zunehmend parallel zum Feld ausrichten, bei einer negativen DK zunehmend senkrecht dazu. Mit eintretender dielektrischer Polarisation findet somit eine für das Vorzeichen von $\Delta \varepsilon$ charakteristische, kontinuierliche Verzerrung der BP-Struktur statt, bei der sich die Gitterperiode und deshalb die Bragg-Wellenlänge des Selektivreflexionsspektrums ändern (Abb. 17) [116,117].



Abb. 17 Bragg-Wellenlänge in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für die Selektivreflexion an verschiedenen Netzebenen (hkl) der kubischen Blauen Phasen, bei Lichteinfall entlang der zweizähligen [011] bzw. vierzähligen Achse [001], die parallel zum elektrischen Feld orientiert sind. Entsprechend des Vorzeichens der dielektrischen Anisotropie findet für diese Orientierungen eine charakteristische Deformation des kubischen Gitters statt. (a) Δε>0 (49,2% CB15 in E9). (b) Δε<0 (37% MW190 in ZLI2585) nach H.-S. Kitzerow, aus [114].

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} \gamma_{ijkl} E_k E_l$$
38

Grundlagen

Zwischen den insgesamt 81 (i,j,k,l=1,2,3) Komponenten des Elektrostriktionstensors gelten die Relationen $\gamma_{ijkl} = \gamma_{jikl} = \gamma_{ijlk} = \gamma_{jilk}$, so daß nur 36 unabhängig sein können [39]. Aufgrund der kubischen Symmetrie der Blauen Phasen reduzieren sich diese auf drei unabhängige Komponenten und der Elektrostriktionstensor nimmt für die Punktgruppe 432 in einer Matrixschreibweise für Gleichung 38 folgende Gestalt an [118,117]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{11} \\ 2\varepsilon_{22} \\ 2\varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{1111} & \gamma_{1122} & \gamma_{1122} & \ddots & \ddots & \ddots \\ \gamma_{1122} & \gamma_{1111} & \gamma_{1122} & \ddots & \ddots & \ddots \\ \gamma_{1122} & \gamma_{1122} & \gamma_{1111} & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & 4\gamma_{2323} & \ddots & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 4\gamma_{2323} & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 4\gamma_{2323} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & E_1 \\ E_2 & E_2 \\ E_3 & E_3 \\ E_2 & E_3 \\ E_1 & E_3 \\ E_1 & E_2 \end{pmatrix}$$

Die Elektrostriktion kann nur bei solchen Gitterorientierungen gemessen werden, bei denen kein Drehmoment auf den Kristall wirkt, andernfalls würde sich der flüssige Kristall im Feld drehen. Derartige Gleichgewichtsorientierungen bestehen, wenn die [001]-, [011]- oder [111]-Achsen parallel zum Feld ausgerichtet sind. Wegen der üblichen Meßzellengeometrie fallen Feld- und Beobachtungsrichtung zusammen. Aus dieser Festlegung folgt der Verzerrungstensor für die drei Orientierungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{001} &= \tilde{\gamma}_{[001]} \cdot \bar{E}_{[001]}^2 = \gamma_{1111} \cdot |E|^2 \end{aligned} \qquad 40 \\ \varepsilon^{011} &= \tilde{\gamma}_{[011]} \cdot \bar{E}_{[011]}^2 = \frac{1}{2} \cdot (\gamma_{1111} + \gamma_{1122} + 2\gamma_{2323}) \cdot |E|^2 \\ \varepsilon^{111} &= \tilde{\gamma}_{[111]} \cdot \bar{E}_{[111]}^2 = \frac{1}{3} \cdot (\gamma_{1111} + 2\gamma_{1122} + 4\gamma_{2323}) \cdot |E|^2 \end{aligned}$$

V.E. Dmitrienko konnte theoretisch zeigen, daß sich das Volumen der BP-Elementarzelle während der Deformation nicht ändern sollte [119]. Experimentelle Ergebnisse, die auf eine Volumenerhaltung während der Verzerrung hindeuten, sind von Holger Stark zusammengefaßt worden [120]. Unter der Annahme eines konstanten Volumens ($\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}=0$) ergeben sich entsprechend den Gleichungen 40 die Komponenten des Elektrostriktionstensors zu

$$\begin{split} \gamma_{1111} &= \tilde{\gamma}_{[001]} & 41 \\ \gamma_{1122} &= -\frac{1}{2} \tilde{\gamma}_{[001]} \\ \gamma_{2323} &= \tilde{\gamma}_{[011]} - \frac{1}{4} \tilde{\gamma}_{[001]} & [117][121]. \end{split}$$

Bei Kenntnis über die Orientierung der BP-Gitterstruktur zum elektrischen Feld (v=hkl) können somit die unabhängigen Komponenten γ_{1111} , γ_{1122} und γ_{2323} des Elektrostriktionstensors durch Auftragung der relativen Wellenlängenänderung über dem Quadrat der elektrischen Feldstärke nach Gleichung 42 bestimmt werden.

42

$$\gamma_{v} \cdot E^{2} = \frac{d_{v} - d_{v}^{o}}{d_{v}^{o}} \approx \frac{\lambda_{v} - \lambda_{v}^{o}}{\lambda_{v}^{o}}$$
 (λ_{v}^{o} ist die Bragg-Wellenlänge bei E=0)

In den bisherigen Beobachtungen an den kubischen Blauen Phasen kalamitischer Flüssigkristalle ergaben sich die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Vorzeichen der drei unabhängigen Elektrostriktionskoeffizienten für positive und negative dielektrische Anisotropie [116]:

Tab. 1Vorzeichen der Elektrostriktionskoeffizienten kalamitischer Systeme in Abhängigkeit der
dielektrischen Anisotropie:

	$\Delta \epsilon > 0$		$\Delta \epsilon < 0$	
	BPI	BPII	BPI	BPII
γ ₁₁₁₁	-	+	+	-
γ ₁₁₂₂	+	-	-	+
Ŷ2323	+	+	-	-

Modellvorstellungen die im wesentlichen von einer elastischen Theorie der Blauen Phasen ausgingen, lieferten nur eine qualitative übereinstimmung mit den experimentellen Werten hinsichtlich der Vorzeichen der unabhängigen Komponenten für die BPII. Für die Blaue Phase I konnte selbst das Verhalten der Vorzeichen nicht befriedigend erklärt werden [120].

Feldinduzierte Phasenumwandlungen

Während bei schwachen elektrischen Feldern Elektrostriktion beobachtet wird, können unter dem Einfluß stärkerer Feldstärken auch andere, von der kubischen Modifikation abweichende Gleichgewichtsstrukturen der Blauen Phasen auftreten. Bislang sind drei weitere feldinduzierte Modifikationen Blauer Phasen entdeckt worden [114]. Eine tetragonale BPX entsteht nur in Systemen mit positiver dielektrischer Anisotropie ($\Delta \varepsilon > 0$) unter diskontinuierlicher Änderung der Bragg-Wellenlänge aus der BPII. Sie kann auch kontinuierlich aus der BPI entstehen, wenn deren Elementarzelle mit der zweizähligen Achse parallel zum Feld ausgerichtet ist. In Systemen mit $\Delta \varepsilon < 0$ ist diese Modifikation bisher nicht beobachtet worden. Eine dreidimensionale hexagonale Blaue Phase BPH^{3D} wurde bei hoher Chiralität sowohl in Systemen mit positiver wie negativer dielektrischer Anisotropie gefunden. Sie entsteht aus einer kontinuierlichen Deformation der BPII-Gitterstruktur. Es wurden auch Übergänge zwischen feldinduzierten Phasen selbst beobachtet, so kann bei $\Delta \varepsilon > 0$, mit einer sprunghaften Deformation der BPX eine Umwandlung zur BPH^{3D} stattfinden. Eine zweidimensionale hexagonale Modifikation BPH^{2D} wurde in Systemen mit $\Delta \varepsilon > 0$ und hoher Chiralität nachgewiesen [114]. Alle Blauen Phasen mit $\Delta \varepsilon > 0$ können mit ausreichend hoher Feldstärke in die cholesterische Phase umgewandelt werden, der sich durch weitere Erhöhung der Feldstärke ein Aufwinden zur homöotrop orientierten, nematischen Phase anschließt.

Umorientierung im Feld

Das Umorientieren eines BP-Einkristalls unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes setzt voraus, daß der Einkristall ein Dipolmoment $\bar{\mu}$ besitzt bzw. durch die Einwirkung des Feldes entsteht, das nicht parallel zur Richtung des elektrischen Feldes \bar{E} orientiert ist. Unabhängig vom Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie $\Delta \epsilon$ wird dann gemäß Gleichung 43 ein Drehmoment Γ auf den Einkristall wirken, das sich auch durch Volumen des Einkristalls V und Polarisation \bar{P} der Blauen Phase ausdrücken läßt:

$$\Gamma = \vec{\mu} \times \vec{E} = V(\vec{P} \times \vec{E})$$
43

Aufgrund der kubischen Struktur der Blauen Phasen ist die über das gesamte Volumen gemittelte lineare Polarisation entsprechend Gleichung 4 isotrop. Eine Polarisation, die nicht parallel zum Feld orientiert ist, wird auf einen nichtlinearen, anisotropen Beitrag der dielektrischen Suszeptibilität X^e zurückgeführt, die dann als tensorielle Größe 4. Stufe berücksichtigt werden muß.

Sobald die kubische Gitterstruktur mit der vier-, drei- oder zweizähligen Achse parallel zum Feld ausgerichtet ist, verschwindet das Drehmoment. Von diesen drei prinzipiellen Ausrichtungen ist die [001]-Orientierung energetisch am günstigsten, die [011]- und [111]-Orientierungen verhalten sich dazu metastabil [114].

2.6. Smektische und kolumnare Phasen

Tritt neben der Orientierungsfernordnung eine Positionsnahordnung auf, können bei kalamitischen Molekülen smektische und bei diskotischen Molekülen kolumnare Phasenstrukturen beobachtet werden.

Smektische Flüssigkristalle weisen Schichtstrukturen auf, die sich durch eine eindimensionale Dichtemodulation beschreiben lassen [122]. Innerhalb der Schichten können zusätzliche Positionsund Orientierungsfernordnungen auftreten, woraus eine reichhaltige Polymorphie der smektischen Phasen resultiert und die Unterschiede zum kristallinen Festkörper mit zunehmenden Ordnungszuständen immer geringer werden [123]. Für den Fall, daß eine statistische Verteilung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten vorliegt, wird zwischen der orthogonalen (smektisch A) und der getilteten Ausrichtung (smektisch C) des Direktors \bar{n} hinsichtlich der Schichtebene unterschieden (Abb. 18). Sind an der Ausbildung getilteter smektischer Phasen chirale Molekülstrukturen beteiligt, können an diesen flüssigkristallen ferroelektrische Eigenschaften beobachtet werden [124].



Abb. 18 Smektische Flüssigkristalle zeichnen sich durch eine Schichtstruktur aus, die sich als eindimensionale Modulation der Dichte ρ auffassen läßt. In der SmA-Phase ist der Direktor \vec{n} parallel zur Schichtnormalen \vec{z} ausgerichtet, in der SmC-Phase um einen Winkel α zur ihr geneigt. Beide smektischen Phasen besitzen eine statistische Verteilung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schicht.

Diskotische Moleküle lagern sich mit ihren oft ausgedehnten aromatischen Kernbreichen bevorzugt in säulenförmigen Strukturen (Kolumnen) an, die sich wiederum in zweidimensionalen Gittern, den kolumnaren Phasen (D), anordnen können. Während der Ordnungsgrad S für die Orientierungsfernordnung der diskotischen Kerne in Richtung des Direktors hoch ist und zwischen 0,90-0,95 beträgt, befinden sich die aliphatischen Seitenketten in einem ungeordneten Zustand [125]. Für den Fall, daß sich der Direktor parallel zur Kolumnenachse ausrichtet, ergibt sich aus der Packung ein hexagonales 2D-Gitter. Die Korrelationslänge des Gitters kann größer als 400nm sein, was etwa dem 200fachen eines Kolumnendurchmessers entspricht [126].

Innerhalb der Kolumne stehen sich abstoßenden Wechselwirkungen der aliphatischen Seitenketten und die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülkernen gegenüber. Bei einigen kolumnaren Verbindungen scheint sich eine günstigere Situation zu ergeben, wenn die Abstände zwischen den Kernen durch Neigen des Direktors bezüglich der Kolumnenachse verringert werden [2,127] (Abb. 19a). Entsprechend der Kolumnen-Anordnung wird nach röntgenographischen Untersuchungen zwischen verschiedenen zweidimensionalen Gittertypen unterschieden [128] (Abb. 19b-g).



Abb. 19 a) Durch Neigung der Moleküle innerhalb der Säulenstruktur kann sich der Abstand zwischen den Kernbereichen verringern. b,d-g) Beispiele zweidimensionaler Gitter, die aus nicht gekippten und gekippten Kolumnen gebildet werden (D-Phasen): h=hexagonal, t=tilted, r=rectangular, ob=oblique. Entlang der Kolumne weisen die Moleküle einen regelmäßigen oder unregelmäßigen Abstand auf (c), was durch einen zusätzlichen Index gekennzeichnet werden kann: d=disordered, o=ordered.

Besitzen die Moleküle regelmäßige Abstände innerhalb der Kolumne und sind diese zusätzlich zwischen den Kolumnen korreliert, ergibt sich eine dreidimensionale Positionsfernordnung wie in kristallinen Festkörpern. Der Unterschied zu ihnen besteht in einer schnellen Rotationsdispersion der Moleküle um ihre kurze Achse. Diese hochgeordnete Phase hexagonaler kolumnarer Flüssig-kristalle wird als "plastische, kolumnar diskotische Phase" (D_{hp}) bezeichnet. Sie besitzt eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kolumnenachse und zeigt gute Eigenschaften als organischer Photoleiter [129].

Handelt es sich bei den diskotischen Molekülen um chirale Verbindungen, können nachweislich auch helikale Ordnungen einheitlicher Händigkeit in den kolumnaren Phasen auftreten, für die verschiedene Strukturmodelle vorgeschlagen wurden [130,131,132]. Bei stark gehinderter Rotation um die kurze Molekülachse können helikale kolumnare Strukturen auch durch Packungseffekte entstehen, allerdings werden dann sowohl links-, wie rechtshändige helikale Kolumnen beobachtet [133].

Eine weitere Struktur kolumnarer Flüssigkristalle ergibt sich mit der kolumnar nematischen Phase (N_C) . In ihr sind die kolumnaren Aggregate diskotischer Moleküle nicht mehr in einem zweidimensionalen Gitter korreliert, sondern bilden als "supramolekulare Stäbchen" eine nematische Ordnung aus. Dieser Mesophasentyp wurde erstmals in polymeren Elektronenakzeptorsystemen beobachtet [134].

Die N_{C} -Phase läßt sich sowohl aus der N_{D} -Phase durch die Bildung kolumnarer Strukturen mittels Charge-Transfer Komplexierung [135] als auch aus der D-Phase durch Trennung der Kolumnen aus dem zweidimensionalen Verband mit einem geeigneten Lösungsmittel erreichen (Abb. 20) [136].



Abb. 20 Strukturmodelle für die kolumnar nematische Phase (N_C), die durch Charge-Transfer-Wechselwirkung aus der N_D-Phase oder durch geeignete Lösungsmittel aus einer kolumnaren Phase (hier D_h) erhalten wird.

Analog zur chiralen smektischen C Phase werden für gekippte kolumnare Phasen chiraler Moleküle ferroelektrische Eigenschaften erwartet [137]. Erst kürzlich gelang Harald Bock durch die Synthese geeigneter chiraler Verbindungen der Nachweis von Ferroelektrizität in diesen Flüssigkristallen [138]. Dabei koppelt die spontane Polarisation an den Neigungswinkel der Moleküle und ist parallel zur Kippachse und senkrecht zur Kolumnensäule orientiert. Die polare Struktur kann durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflußt werden, wobei sich der Neigungswinkel der Moleküle, bzw. die optische Achse in der kolumnaren Phase ändert und ein elektrooptischer Effekt beobachtet wird [139].

Kolumnare Phasen können auch bei nicht scheibenförmigen Molekülen auftreten, wenn diese durch Zusammenlagerung supramolekulare diskotische Aggregate ausbilden [140,141,142].

2.7. Einfluß von Chiralität

Die geometrische Eigenschaft, daß ein Objekt nicht mit seinem Spiegelbild identisch ist, wird als Chiralität bezeichnet. Ein chirales Objekt kann somit in zwei enantiomorphen Formen existieren, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten (Abb. 21a). Solche Objekte zeichnen sich dadurch aus, daß sie keine Drehspiegelachse als Symmetrieelement aufweisen [143]. Achirale Strukturen besitzen mindestens eine Spiegelebene, ein Inversionszentrum oder eine Drehinversionsachse als Symmetrieelement und enthalten dann auch immer eine Drehspiegelachse (die mit der Drehinversion gleichwertig ist [39]).

Am deutlichsten erscheint die chirale Form bei starren Molekülstrukturen mit asymmetrisch substituierten Atomen (Asymmetriezentren, Abb. 21b). Mit einer von Cahn, Ingold und Prelog 1956 eingeführte R-,S-Nomenklatur [144] können alle chiralen Strukturen in der organischen Chemie einheitlich benannt und unterschieden werden. Achirale Moleküle nehmen durch Rotations- und

Schwingungsfreiheitsgrade in der Regel beliebig viele enantiomorphe Konformationen ein, sie können die spiegelbildlichen Modifikationen jedoch gleichermaßen realisieren. Der Behälter voll achiraler Flüssigkeit läßt in sich also im allgemeinen als komplexes, racemisches Diastereomerengemisch auffassen. Als Diastereomere werden nicht spiegelbildliche, chirale Moleküle gleicher chemischer Konstitution bezeichnet und im Racemat liegen die spiegelbildlichen Formen (Enantiomere) in gleichen Anteilen vor.

Sobald enantiomere Konformationen gegenüber der zwischen ihnen liegenden achiralen Form energetisch günstiger sind und das Molekül die Freiheitsgrade verliert, durch welche die chiralen Formen ineinander übergehen können, bestehen gute Aussichten das spontane Auftreten von Chiralität bei an sich achiralen Verbindungen zu beobachten. Ein Beispiel stellt die Helicenverbindung (Abb. 21c) dar, die in Lösung unterhalb von 295°C eine Racemat stabiler chiraler Konformere ausbildet. Oberhalb dieser Temperatur sind die Moleküle achiral, weil sie dann auch die energiereiche, planare aber achirale Übergangskonformation realisieren können. Die Isolierung der enantiomeren Helicene gelingt nach der klassischen Methode Pasteurs durch das Auslesen der bei Kristallisation entstehenden enantiomorphen Konglomerate, in die sich die Enantiomere spontan trennen [145].

In der Kristallographie ist es ein bekanntes Phänomen, daß auch einfache Moleküle, die wenig Anlaß zur Vermutung isolierbarer chiraler Konformere geben (z.B. α -Quarz [146]), in enantiomorphen Gitterstrukturen erstarren können, wobei sie dann häufig auch chirale Konformationen auf ihren Gitterplätzen einnehmen. Trotzdem stellt das Auftreten solcher enantiomorpher Organisationsmuster achiraler Bausteine auch im Falle der zum Festkörper kondensierten Materie noch eine erwähnenswerte Seltenheit dar [147].



Abb. 21 a) Zwei spiegelbildliche Objekte, die nicht zur Deckung gebracht werden können, sind chiral. b) Chirale Moleküle enthalten entweder Asymmetriezentren (*) oder besitzen axiale Dissymmetrie (c).

Chirale Formen wirken auch immer enantioselektiv auf ihre Umgebung. Zwei spiegelbildliche Konformere werden unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Umgebung eingehen, sobald bereits chirale Molekülstrukturen gleicher Händigkeit anwesend sind. Tragen diese Unterschiede zur deutlichen Begünstigung der einen chiralen Form bei, kann sich eine chirale Induktion über makroskopische Bereiche der Probe fortsetzen. Im Falle isotroper Flüssigkeiten ist es bislang wohl nur einmal beobachtet worden, daß während des Abkühlens der achirale Probe, chirale Moleküle mit einem spontanen Enantiomerenüberschuß ausgebildet werden [148].

Es erscheint naheliegent das bei Flüssigkristallen, die sich ja dadurch auszeichnen, daß bestimmte Freiheitsgrade gehindert sind, dieser Effekt häufiger auftreten könnte. Tatsächlich wurden chirale Anordnungen achiraler Moleküle bei der Ausbildung kolumnarer Strukturen [149], in dünnen Flüssigkristallfilmen [150] und in lyotropen Systemen [151] beobachtet. Die chirale Symmetriebrechung in dünnen Filmen wurde theoretisch auf die gehinderten Rotationen an der Grenzfläche und daraus resultierender chiraler Orientierungsschichten, im einzelnen nicht vorhersagbarer Händigkeit zurückgeführt, die eine charakteristische Deformation des angrenzenden Direktorfeldes bewirken und so zur Ausbildung enantiomorpher Domänen führen könnten [152,153].

Das am längsten bekannte makroskopisch beobachtbare Phänomen, welches mit der chiralen Natur transparenter Materie zu tun hat, ist die optische Aktivität, bei der sich die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts während der Durchstrahlung des chiralen Mediums in charakteristischer Weise dreht [154].

Eine sehr wichtige Rolle spielt die Chiralität bei der Ausbildung flüssigkristalliner Strukturen. Die Gegenwart chiraler Moleküle bewirkt im allgemeinen eine Verdrillung der achiralen Phase. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß Chiralisierung zur Ausbildung zusätzlicher Phasen im Flüssigkristall führen kann. Solche Phasen sind also Organisationsformen der weichen Materie, die sich nur unter dem Einfluß von Chiralität ausbilden [155]. Beispiele für chiral induzierte Phasen sind unter anderem cholesterische, smektisch-C^{*}, TGB und Blaue Phasen.

In der SmC*-Phase präzediert die Tiltrichtung in den smektischen Ebenen um eine Helixachse, die senkrecht zu den Schichten orientiert ist. Die Twist-Grain Boundary Phase (TGB) tritt in der Regel zwischen der cholesterischen und den smektischen Phasen auf. In ihr besteht eine starke Tendenz, genauso wie in der N*-Phase, einen "twist" senkrecht zum Direktor bzw. zur SmC*-Helix zu entwickeln. Dem gegenüber steht aber die Schichtstruktur, die eine Verdrillung entlang der Ebene nicht zuläßt. Sind die Wechselwirkungen jedoch ausreichend stark, kann die Verdrehung der Schichten gegeneinander einen Gewinn an freier Energie bedeuten. Diese Verdrehung "smektischer Blöcke" findet dann in einem regelmäßigen Abstand durch die Ausbildung von "twist"-Korngrenzen statt [156,157]. In diesen Grenzflächen bestehen Orte, an denen sich die Schichten der Molekülschwerpunkte benachbarter Blöcke begegnen und das Direktorfeld kontinuierlich deformiert wird. An anderen Kreuzungspunkten sind die Schichten gegeneinander versetzt und eine kontinuierlich

Entwicklung des Direktorfeldes kann an diesen Stellen nicht stattfinden. Entlang solcher Punkte verlaufen Disklinationen in Form von Schraubenversetzungen (Abb. 22).

TGB-Phasen und Blaue Phasen stellen Defektstrukturen dar. Sie sind frustrierte Phasen, in denen Orte hoher Energie (Disklinationen) und Orte niedriger Energie (kontinuierliches Direktorfeld) nebeneinander vorliegen und thermodynamisch stabile Gefüge ausbilden.



Abb. 22 Struktur der TGB-Phase. Im Falle der TGB_C - Phase liegt innerhalb der smektischen Blöcke eine SmC^{*}-Ordnung vor, deren Helixachse senkrecht zur TGB-Helix steht und sich um diese mit der Orientierung der Blöcke dreht.

Bei den Blauen Phasen (Kapitel 2.5) wurde gezeigt, daß bei hoher Verdrillung "double twist"-Strukturen entstehen können, die ihrerseits in einer Defektstruktur angeordnet sind. Auch in der TGB-Phase ist die Ausbildung von "double twist"-Strukturen denkbar, in denen die Verdrillung der smektischen Blöcke in alle Richtungen senkrecht zum Direktor fortschreitet. Tatsächlich wurden kürzlich hinweise auf eine solche TGB_{BP}-Phase gefunden [84]; Der Versuch, sich zusätzlich eine helikale SmC^{*}-Ordnung innerhalb der Blöcke vorzustellen, verursacht leicht Kopfschmerzen.

Wie aber können chirale Strukturen für soviel Verdrehung sorgen? Die Kräfte, die zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen führen, können zum großen Teil auf Dispersionswechselwirkungen zurückgeführt werden, in denen permanente Dipolmomente und die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit eingehen. Durch die Kombination der Maier-Saupe Theorie für die nematische Ordnung und der Kontinuumstheorie zur Beschreibung elastischer Deformationen entwickelte van der Meer ein Modell mit dem sich die Verdrillung der nematischen Phase durch chirale Moleküle verstehen läßt [158].

Die in der Maier-Saupe Theorie berücksichtigte Polarisierbarkeitsanisotropie der Moleküle arrangierte er für eine optisch aktive Verbindung derart, daß sich eine chirale Situation ergibt, bei der die Wechselwirkung zu benachbarten Teilchen zu verschiedenen Vorzugsrichtungen führt. Bei dem enantiomorphen "van der Meer"-Teilchen in Abbildung 23 soll die maximale Polarisierbarkeit auf einer Schraubenbahn entlang der Linien und nicht mehr entlang der Symmetrieachse wie beim achiralen Molekül bestehen, woraus ein chirales Wechselwirkungsprofil an der Oberfläche so eines

Teilchens resultiert. Die Dispersionswechselwirkungen führen zur parallelen Ausrichtung der zueinander gewandten Polarisierbarkeiten benachbarter Teilchen. Das "Polarisierbarkeitsprofil" bestimmt somit Richtung und Stärke, mit der die Moleküle gegeneinander verdreht sind. Achirale Moleküle würden sich an gegenüberliegenden Seiten des "van der Meer"-Teilchens so anordnen, daß sie um einen bestimmten Betrag ausweichen. Stärker noch wäre der "twist", wenn nur chirale "van der Meer"-Teilchen miteinander in Wechselwirkung treten würden.

Das in Abbildung 23a dargestellte "van der Meer"-Teilchen vermittelt aber nur senkrecht zur Zylinderachse eine chirale Wechselwirkung, die sich mit Abnahme des Ordnungsgrades verringern würde. Der Übergang vom zylinderförmigen zum ellipsoiden Teilchen in Abbildung 23b macht deutlich, daß die Polarisationsrichtung auch von der Neigung der Moleküle zueinander abhängt. Die dick ausgezogenen Linien sollen jeweils die Richtungen maximaler Polarisierbarkeit an der Oberfläche des chiralen Teilchens andeuten. Für einen Ordnungsgrad von S=1 vermittelt sich der "twist" auf die Vorzugsrichtung der umgebenden Teilchen (angedeutet durch die langen Zylinder) nur senkrecht zur Rotationsachse des chiralen Körpers (Abb. 23c und 23b links). Mit abnehmendem Ordnungsgrad kommen auch andere Ausrichtungen der chiralen Verbindung zum umgebenden Direktor vor, die je nach Ausprägung und Form des "Polarisierbarkeitsprofils" einen unterschiedlichen Beitrag zur Gesamtverdrillung in der Flüssigkristallphase besitzen (Abb. 23c,d). In der hier gezeigten Darstellung kehrt sich der "twist" ab einer bestimmten Neigung des chiralen Teilchens gegenüber des umgebenden Direktors um. Sind die entgegengesetzten Beiträge bei starker Neigung groß genug, kann eine Kompensation des "twists" und eine temperaturabhängige Helixinversion in der Phase auftreten. Da chirale Moleküle im allgemeinen nicht uniaxial sind [159], werden bestimmte Stellungen der chiralen Verbindung in einer chiralen Umgebung bevorzugt auftreten, woraus eine Hinderung ihrer Rotation folgt. Insgesamt sollen die Überlegungen darauf hinweisen, daß auch die "Einbettung" des chiralen Moleküls in die flüssigkristalline Umgebung, bzw. die Orientierung chiraler Moleküle zueinander von entscheidender Bedeutung für die resultierende Verdrillung der entsprechenden Phase sein sollten. Experimentelle Anhaltspunkte ergaben sich mit der Beobachtung, daß dieselben chiralen Verbindungen in nematischen und in smektischen Phasen verschiedener kalamitischer Flüssigkristalle zu Verdrillungen unterschiedlicher Stärke und Vorzeichen führen können [160].

Umfangreiche Arbeiten zur Helixganghöhe induzierter cholesterischer Phasen hinsichtlich der Ausrichtung und Konformation chiraler Dotierstoffe in der nematischen Umgebung sind von Prof. Kuball und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden. Aus ihren Experimenten leiten sie ein Modell für den Zusammenhang eines intramolekularen und intermolekularen Chiralitätstransfers ab, der zur Verdrillung der nematischen Phase führt [161,162,163]. Ersterer ist wichtig für die chirale Konformation, wie sie sich beispielsweise durch die Stellung peripherer Flügelgruppen durch den Einfluß der im Inneren des Moleküls gelegenen Asymmetriezentren ergibt. Der intermolekulare Chiralitätstransfer, der die Stellung der Moleküle zueinander und somit letztlich den "twist" in der Phase bestimmt, hängt empfindlich mit der Konformation und der Ausrichtung festgelegter Orientierungs-

Grundlagen

achsen der chiralen Molekülstruktur zusammen. Das Modell vermittelt einen Eindruck davon, wie die Verdrillung in Flüssigkristallphasen zustande kommen könnte. Prognosen für Ganghöhe und Helixdrehsinn in der cholesterischen Phase können aber nur bei genauer Kenntnis von Verhalten und Struktur in der zu betrachtenden nematischen Phase gegeben werden.



Abb. 23 Van der Meer-Modell für ein chirales Molekül (a), die Linien sollen die Richtung der maximalen Polarisierbarkeit andeuten [158]. Mit dem Übergang vom zylinderförmigen zum ellipsoiden Teilchen (b) wird deutlich, daß die Stellung gegenüberliegender Polarisationsrichtungen vom Ort auf der Oberfläche abhängt (dick ausgezogene Linie). Die Neigung des chiralen Moleküls bezüglich der umgebenden Vorzugsrichtung (c) könnte somit unterschiedliche Verdrillungen des lokalen Direktors (lange Zylinder) bewirken, die mit abnehmendem Ordnungsgrad an Beitrag gewinnen. (d) Blick entlang des "twists".

Bislang wurde die Induktion helikaler Flüssigkristallstrukturen durch die Anwesenheit chiraler Molekülstrukturen besprochen. Prinzipiell können aber auch aus achiralen Molekülen chirale Phasen aufgebaut werden, wenn die Organisation die entsprechende Symmetrieerniedrigung mit sich bringt. Für den Fall bestimmter getilteter smektischer Phasen biaxialer Moleküle hat de Gennes auf die Chiralität solcher Strukturen bereits hingewiesen [164].

Der experimentelle Nachweis einer chiralen Organisation achiraler Moleküle in Flüssigkristallen könnte sich mit den kürzlich berichteten Beobachtungen an smektischen Phasen bananenförmiger Verbindungen ergeben haben [13], die sich durch das Modell einer chiralen Phasenarchitektur verstehen lassen [165].

Trotz unterschiedlicher Ansätze und intensiver Bemühungen, die alle eine Vorstellung von "starker" und "schwacher" Chiralität vermitteln, konnte bislang keine allgemeine theoretische Quantifizierung von Chiralität erreicht werden [166], obwohl bestimmte Eigenschaften, wie zirkulare Doppelbrechung oder helikale Ordnungen, die ganz offensichtlich mit der Chiralität zusammenhängen, unterschiedlich stark ausgeprägt sein können.

Der Glasübergang

2.8. Der Glasübergang

In einer allgemeinen Definition versteht man unter Glas ein Material, welches aus seiner Schmelze ohne zu kristallisieren in einen Zustand fester Konsistenz übergegangen ist. Als erstarrte Schmelze besitzt Glas im Gegensatz zum kristallinen Material, in dem die Atome oder Moleküle einer regelmäßigen Fernordnung folgen, eine unregelmäßige, "amorphe" Struktur, welche der einer Flüssigkeit ähnelt. Beim Abkühlen einer glasbildenen Schmelze erniedrigt sich in ihr die Diffusionsgeschwindigkeit drastisch, wodurch das Entstehen kristalliner Gleichgewichtsstrukturen (Keimbildung) verhindert wird. Gläser sind somit unterkühlte Flüssigkeiten, deren Viskosität η so groß ist, daß man bei ihnen von amorphen "Festkörpern" spricht [167]. Der Glasübergang ist keine Phasenumwandlung im Sinne von Ehrenfest, da die Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht erfüllt ist .

Es gibt kein universell gültiges Kriterium für Glasbildung und die Interpretation der Eigenschaften glasartig erstarter Materialien gelingt auf mikroskopischer Ebene erst in Einzelfällen [168]. An sich sollte sich die unterkühlte Schmelze in einen Kristall umwandeln, wenn sie sich selbst überlassen bleibt. Bei entsprechend niedrigen Platzwechselfrequenzen und ausbleibender Keimbildung kann dieser Prozeß jedoch Tage, Jahre oder unbestimmbar lange Zeit dauern [115]. Der Übergang zwischen Flüssigkeit und Festkörper wird häufig auf einen Viskositätswert von $\eta = 10^{13}$ kg/m·s festgelegt [169].

Im Allgemeinen erfolgt bei Abnahme der Temperatur auch eine Abnahme der molekularen Beweglichkeit, d. h. es wird zunehmend schwieriger, molekulare Energiebarrieren zu überwinden. Aus Kopplungen der Bewegungen benachbarter Moleküle entstehen im Bereich oberhalb der Glasbildung komplexe Bewegungsmuster in der viskosen Flüssigkeit. Die Kooperativität der molekularen Bewegung nimmt mit sinkender Temperatur stark zu und umfaßt zunehmend größere Bereiche. Die Relaxation eines angeregten hochviskosen Systems in seine Gleichgewichtstruktur wird dadurch verlangsamt, daß sich die Moleküle nicht mehr unabhängig voneinander sondern kooperativ umlagern.

Kooperative Relaxationsprozesse werden in der Nähe von T_g so groß, daß ein Zustandekommen der Bewegung unwahrscheinlich wird. Das System erstarrt und friert einen Nichtgleichgewichtszustand ein. Da mit abnehmender Temperatur die Relaxationszeiten stark zunehmen, können infolge der Temperaturänderung bestimmte Relaxationsprozesse nicht mehr stattfinden. Je höher die Abkühlrate ist, desto stärker verschiebt sich der Transformationsbereich zu höheren Temperaturen. Bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten werden also auch unterschiedliche Nichtgleichgewichtsstrukturen konserviert, die thermische Vorgeschichte besitzt somit einen entscheidenden Einfluß auf die Glasübergangstemperatur sowie auf die Glasstruktur (Abb. 24).

Beim Aufheizen des Glases oberhalb T_g geht es in eine unterkühlte Schmelze mit endlicher Viskosität über. Die in den Glaszustand räumlich fixierten Strukturkonfigurationen beginnen dann für die aktuelle Temperatur in einen neuen Gleichgewichtszustand zu relaxieren, was in den

Grundlagen

beobachten Hysteresen der Heiz-/ Kühlzyklen zum Ausdruck kommt [170]. Der in Abbildung 24 zur Temperatur T' < T_g zugehörige (metastabile) Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit hätte die Enthalpie in Punkt G. Darüber liegende Glaszustände, die mit unterschiedlichen Kühlraten ($q_B > q_A$) erreicht wurden, sind also wegen ihrer Nichtgleichgewichtsstruktur keine "Zustände" im thermodynamischen Sinne, weder stabile noch metastabile [171].



Abb. 24 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie H und der Wärmekapazität c_p am Glasübergang für zwei unterschiedliche Heiz- und Kühlraten $q_A < q_B$. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich die Glasübergangstemperatur T_g zu höheren Werten [170].

Die Kristallisation ist nach Tammann, der den Glasübergang als erster systematisch untersuchte, durch zwei Vorgänge charakterisiert, dem Keimbildungsprozeß und dem Kristallwachstumsprozeß. Die Moleküle einer Schmelze können entweder spontan, unter Aufwendung der Keimbildungsarbeit, zu einem lokalen Kristallgefüge organisieren und einen Keim ausbilden oder sie beteiligen sich, entsprechend ihrer Diffusionsgeschwindigkeit, an dem Wachstum bestehender Kristallkeime. Der Kristallisationsprozeß bei der Abkühlung einer Glasschmelze ist in Abbildung 25 dargestellt. Der Verlauf der Kristallisation hängt in entscheidender Weise von der Lage der Maxima für Kristallisationsgeschwindigkeit und Keimbildung ab. Mit dem schnellen Durchlaufen der Temperaturbereiche dieser Maxima kann die Kristallisation vermieden werden und es kommt zur Verglasung der Schmelze.



Abb. 25 Abhängigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums von der Unterkühlung der Schmelztemperatur (T_s -T).

Die dynamische Viskosität η ist die Eigenschaft von Flüssigkeiten und Gasen, einer Formänderung (z.B. Strömung) einen Widerstand durch die innere Reibung ihrer Moleküle entgegenzusetzen. Im Bereich der Glasbildung nimmt die Viskosität stark zu und folgt in der Regel nicht mehr dem Arrhenius-Verhalten (Gl. 44). Stattdessen kann sie dort durch die von Vogel, Fulcher und Tammann empirisch gefundene VFT-Gleichung 45 beschrieben werden [172,173,174].

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{E_a/k_B T}$$
⁴⁴

Der Übergang vom Glas zur unterkühlten Schmelze ist durch eine unstetige Änderung der Enthalpie und einer Stufe in der 1. Ableitung $c_p = (\partial H / \partial T)_p$ gekennzeichnet (Abb. 24) Umfangreiche Untersuchungen von Angell und Sichina weisen darauf hin, daß der Glasübergang bei einer Viskosität von 10¹³ Pa·s stattfindet [169].

$$\eta_{\rm eff}(T) = C \cdot e^{A/k_b(T-B)}$$
⁴⁵

Die Glasumwandlungstemperatur T_g kann dann gut im Arrhenius-Plot (ln η vs. 1/T) abgeschätzt werden (Gl. 46), indem eine durch die VFT-Gleichung angepaßte Temperaturabhängigkeit auf die Viskosität von ln(η)=30 extrapoliert wird

$$T_{g} = B - \frac{A}{k_{B} \cdot (\ln C - 30)} \qquad . \tag{46}$$

2.9. Laserinduzierte Gitter

Wird absorbierendes Material mit Licht bestrahlt, kommt es darin im allgemeinen zur Temperaturerhöhung. Durch die damit verbundene Abnahme der Dichte können sich aber auch gleichzeitig der Absorptionskoeffizient und der Brechungsindex ändern. Im Falle anisotroper Materialien, können auch Orientierungseffekte durch das elektrische Feld des Lichts Ursache für lichtinduzierte Brechungsindexänderungen sein [175]. Im Interferenzbereich zweier intensiver Laserstrahlen kann es somit durch räumliche Modulation von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient zur Ausbildung einer Gitterstruktur im anisotropen, transparenten Medium kommen. Nach Abschalten der Laserstrahlen kann die Modulation wieder relaxieren. Handelt es sich bei der Materie jedoch um ein glasartiges Material und sind die Bedingungen so gewählt, daß die Beleuchtung mit den Lasern, die Probe im Interferenzbereich über die Glastemperatur erwärmt, kann das Gitter dauerhaft gespeichert bleiben, wenn sich die Abkühlung in den Glaszustand schneller vollzieht, als die Modulation abklingen kann. Durch die Verwendung eines dritten, schwachen Lasers einer Wellenlänge, bei der die Probe nicht absorbiert, kann das Gitter durch Beugung jederzeit ausgelesen werden.

Laserlicht ist monochromatisch und kohärent. Ist es zudem linear polarisiert, kann die Ausbreitung des Laserlichts durch Gleichung 11 angegeben werden. Begegnen sich zwei gleich polarisierte Laserstrahlen der Intensität I_a und I_b unter dem Winkel θ (Abb. 26), führt die Interferenz im Kreuzungspunkt zu einer räumlichen Modulation der Intensität I (Gl. 47). Wird in diesem Interferenzbereich die Probe plaziert, bildet sich in ihr eine kosinusförmige Intensitätsmodulation I des Laserlichts in Richtung x ab.

$$I = I_a + I_b + 2\sqrt{I_a \cdot I_b} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) , \text{ mit der Gitterperiode: } \Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)}$$
 47



Abb. 26 Interferenz zweier polarisierter Laserstrahlen gleicher Wellenlänge λ , der Intensitäten I_a, I_b mit den Wellenvektoren k_a und k_b (θ : Schnittwinkel, Λ : Gitterperiode)

Die Modulation des Brechungsindex bzw. des Absorptionskoeffizienten hat die gleiche Periode wie das Interferenzmuster der Laserstrahlen. Wie bereits erwähnt erfolgt die Detektion des Gitters im allgemeinen durch einen dritten Laserstrahl oder durch Selbstbeugung der Schreiblaser am induzierten Gitter. Die Lage der Beugungsmaxima (Abb. 27) bezüglich der Richtung des einfallenden Lichtstrahls der Wellenlänge λ an einem Gitter mit der Periode Λ läßt sich nach Gleichung 48 berechnen.



Abb. 27 Beugungserscheinung an einem optischen Gitter. In Richtung der Interferenzmaxima besteht zwischen den Lichtstrahlen benachbarter Streuzentren ein Gangunterschied von $m \cdot \lambda$.

Die Intensität der Interferenzmaxima nimmt mit zunehmender Beugungsordnung ab. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen I_0 und dem Intensitätsmaximum erster Ordnung I_1 wird als Beugungseffizienz η bezeichnet und ist näherungsweise der Änderung von Brechungsindex δn und Absorptionskoeffizient $\delta \alpha$ proportional

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} \approx \delta n + \delta \alpha \tag{49}$$

Im allgemeinen wird sich η aus beiden Beiträgen zusammensetzen. Kann die Beugung im wesentlichen auf die Modulation des Absorptionskoeffizienten zurückgeführt werden ($\delta n \cong 0$), handelt es sich um ein Amplitudengitter. Resultiert das Gitter weitgehend aus einer Modulation des Brechungsindex, wird es als Phasengitter bezeichnet [176].

2.10. Rastersondenmikroskopie

Neben der Entwicklung hochauflösender Mikroskope, die mit kurzwelligem Licht arbeiten (Elektronen- und Röntgenmikroskope [177,178]) rückten in den letzten Jahren unterschiedlichste Methoden der Nahfeldmikroskopie in den Vordergrund, die eine neue Dimension der Feinstrukturanalyse ermöglichen. Bereits 1956 von I.A. O'Keefe vorgedacht, erlaubte erst die Weiterentwicklung piezoelektrischer Keramiken mit einer Positionierungsgenauigkeit von einem Nanometer die Konstruktion des Rastersondenmikroskops (**SPM** - scanning probe microscope), bei dem die Abbildung der Probe durch raffiniertes lokales Abtasten geeigneter Potentiale erfolgt [179]. Generell besitzen alle SPM eine spezielle Nanosonde zum Abtasten der Probe, einen hochpräzisen x,y,z-Piezoverstellmechanismus, der Probe und Sonde relativ zueinander positionieren kann und eine komplexe Rückkopplungselektronik, die beides zusammen kontrolliert. Das erste Nahfeldmikroskop, dessen Konstruktion 1982 seinen Erfindern 1986 den Nobelpreis bescherte, mißt den Tunnelstrom, der zwischen Probe und Sonde fließt, wenn zwischen ihnen ein elektrisches Feld wirkt und wird **Raster-Tunnel-Mikroskop** (**STM** Scanning tunneling microscope) genannt [180]. Der Tunnelstrom I_t, der mit der mittleren Austrittsarbeit $\Phi=(\Phi_p+\Phi_s)/2$ von Probe und Sonde (Metallspitze) zusammenhängt (Gl. 50), ändert sich expotentiell bei einer Änderung des Abstands d auf atomarer Längenskala und ist daher sehr gut geeignet, um die vertikale Position von Atomen auf einer Oberfläche zu bestimmen.

$$I_{t} = \left(\frac{e^{2}}{\hbar}\right) \frac{\kappa_{o}}{\pi^{2} \cdot d} \cdot U \cdot e^{-2\kappa_{o} \cdot d} \quad \text{mit } 2\kappa_{o} = 1.025\sqrt{\Phi(eV)} \cdot \text{nm}^{-1} \quad (U << \Phi)$$

Dieser Strom ist in der Größenordnung von nA und wird bei einer lateralen Verschiebung von Sonde und Probe durch die x,y-Piezokristalle konstant gehalten, indem der Abstand d durch den z-Piezo nachgeregelt wird. Die erforderliche Piezospannung U_Z zur Steuerung gibt somit eine Abbildung der Topographie der Probenoberfläche entlang der lateralen Abtastung wieder. Zu Beginn funktionierte das STM nur mit elektrisch leitenden Proben, inzwischen wurden jedoch Verfahren entwickelt, bei dem die Probe aus einer Elektrolytlösung auf einem leitfähigen Substrat adsobiert wird, was auch die Untersuchung nichtleitender, organischer Verbindungen ermöglicht.

Ein SPM, das zur Abbildung der Oberfläche dickerer, nichtleitender Proben angewendet wird, ist das **Raster-Kraft-Mikroskop** (atomic force microscope **AFM** bzw. scanning force microscope **SFM**). Dieses Mikroskop wurde 1986 zum Teil durch dieselben Konstrukteure entwickelt, die auch das STM hergestellt haben und basiert auf interatomaren Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe, wenn sich diese auf einen Bereich von 100-0.1 Nanometer annähern [181].

Die Sonde besteht oft aus einem Diamantsplitter, einer Silizium- oder Silizium-Nitrit-Spitze, die sich am Ende einer elastischen Metallfeder von ca. 100-500µm Länge und 0.5-5µm Dicke (Cantilever) befindet. Je nach Betriebsmodus werden Cantilever mit einer Federkraftkonstanten zwischen 0.05 und 1N/m (contact mode) bzw. 10-200N/m (non contact and tapping mode) verwendet [182]. Die topographische Information wird beim AFM aus der vertikalen Federauslen-kung gewonnen, die beim Auftreten atomarer Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche stattfindet. Während bei den ersten Kraftfeldmikroskopen die Auslenkung des Centilevers durch die Änderung eines Tunnelstroms sehr genau, aber kompliziert bestimmt wurde (Abb. 28b), wird bei modernen AFM-Geräten die Bewegung der Sonden-Spitze durch die Ablenkung eines an der Oberseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls gemessen (Abb. 28a). Durch eine positionsempfindliche Vier-Segment-Photodiode, die Ablenkung des Laserstrahls registriert, lassen sich auch komplexere Torsionsdeformationen des Cantilevers beobachten, was die Erfassung von Scher-kräften zwischen Spitze und Probenoberfläche ermöglicht. Sehr empfindlich ist die Methode, bei

der die Cantilever-Bewegung interferometrisch Beobachtet wird (Abb. 28c). Eine weitere, weniger sensitive, für die Anwendung aber robustere Methode besteht in der Bestimmung der sich ändernden Leitfähigkeit durch einen piezoresistiven Cantilever, wenn dieser mechanisch beansprucht wird [183].



 Abb. 28 Detektionsmethoden f
ür die Spitzenbewegung des AFM´s. a) Durch Laser-Lichtzeiger am Beispiel einer Kontakt-Spitze. b) Durch Änderung des Tunnelstroms zum Cantilever. c) Interferometrisch.

Bei der Kontakt-Methode (contact mode), die sich zum hochauflösenden und schnellen Abtasten harter Oberflächen eignet, nähern sich Spitze und Probe so weit an, daß die attraktiven Wechselwirkungen mit einem "Snap-in" Effekt zur Adhäsion von Spitze und Sonde führen. Um beide voneinander zu lösen, müssen Adhäsionskräfte überwunden werden, was zu einer Hysterese durch "Zusammenkleben" und "Auseinanderreißen" führt (Abb. 29a), weshalb der gemessene Abstands-Potential-Verlauf von der theoretischen Lennard-Jones-ähnlichen Potentialkurve abweicht. Damit es während der Rasterung zu keiner Störung durch "Abriß" von der Oberfläche kommt, wird bei der Kontakt-Methode im Bereich repulsiver Wechselwirkungen gemessen. Ein Nachteil der Kontakt-Methode ist die Auflagekraft der Nadel. Um diese gering zu halten, werden die Kontakt-Cantilever weich gestaltet; dennoch können unerwünschte Verformungen oder Beschädigungen der Oberfläche die Folge sein.

Beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche kommen zunächst sehr schwache, attraktive Van der Waals-Wechselwirkungen (VdW) zum tragen, die im Bereich von 1-100pN liegen und die Spitze zur Probe hinziehen. Diese Kräfte können durch **dynamische Methoden** (**tapping mode** und **non-contact mode**) der Kraftfeldmikroskopie bemerkt werden, und ihre Detektion eignet sich besonders zur schonenden Untersuchung von Proben, die für die Kontakt-Methode zu weich sind oder dort infolge starker Reibungseffekte zu Artefakten führen.

Grundlagen

Bei der dynamischen Kraftfeldmikroskopie wird der Cantilever mit Hilfe eines Piezokristalls zur mechanischen Resonanzschwingung, üblicherweise im Bereich von 100-500kHz, angeregt. Weitab von der Probe (großes R) führt die Nadel eine Oszillation aus, die nur von der Erregerfrequenz, der Erregungsamplitude, der Steifigkeit des Cantilevers und einem Reibungswiderstand abhängt, was einer erzwungenen Sinusschwingung mit Reibungsdämpfung gleicht. Die Erregerfrequenz wird so gewählt, daß sie der Resonanzfrequenz ω_{res} des Cantilevers entspricht. In diesem Zustand nimmt die Sonde kleine Krafteinwirkungen als Amplitudendämfung bzw. Phasenverschiebung besonders empfindlich wahr.



Als Modell läßt sich die Auslenkung x eines Federpendels mit der Kraftkonstanten D betrachten, das durch eine periodische Kraft $F=F_0 \cos \omega t$ angeregt wird und in einem Kraftfeld F_W schwingt, welches eine Funktion der Ruhelage R ist (z.B. eine Lennard-Jones-ähnliche Kraft). Reibungseffekte sollen dabei proportional zur Geschwindigkeit sein (k· $\partial x/\partial t$). Die Bewegungsgleichung des Pendels stellt dann eine inhomogene Differentialgleichung zweiten Grades dar:

$$F_{o} \cdot \cos(\omega t) = m \cdot \frac{\partial^{2} x}{\partial t^{2}} + k \cdot \frac{\partial x}{\partial t} + D \cdot x + F_{w} (R - x)$$
51

Bei großem Abstand R zwischen Ruhelage und Oberfläche verschwindet die Wechselwirkung $F_W(R-x)$ und das Pendel bewegt sich (nach Abklingen des Erregungsvorganges) frei in Form einer reibungsgedämpften Sinusschwingung mit derselben Frequenz wie die Erregungskraft. Die Schwingungsamplitude x_0 wird maximal, wenn die Erregerfrequenz ω der Eigenfrequenz der Feder ω_{res}

entspricht und ist gegenüber dieser um $\Delta \phi = -\pi/2$ phasenverschoben (Gl. 52). Bewegt man das Pendel in den Bereich des Kraftfeldes, wirkt dieses als eine zusätzliche Dämpfung, wodurch sich die Amplitude verringert und die Phase verschiebt (Abb. 30).

$$x_{o} = \frac{F_{o}}{\sqrt{m^{2}(\omega_{res}^{2} - \omega^{2})^{2} + k^{2}\omega^{2}}}, \quad \tan \phi = \frac{k\omega}{m(\omega_{res}^{2} - \omega^{2})} \quad \text{mit } \omega_{res} = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{k^{2}}{4m^{2}}}, \quad \frac{51}{53},$$

Innerhalb des Kraftfeldes erfährt der Oszillator in Abhängigkeit seiner Auslenkung x unterschiedliche Dämpfungen, die resultierende Bewegung weicht deshalb von einer reinen Sinusschwingung ab. Wie die Simulation nach Gleichung 51 in Abbildung 30 zeigt, wirkt auf das Pendel bei kleinen Abständen ein so kräftiges Wechselwirkungsfeld, daß es nicht mehr über die Ruhelage des Erregers zurückschwingen kann, deutlich ist die "Verformung" der Sinusbewegung und die Abnahme sowohl der Phasendifferenz $\Delta \phi$ als auch der Schwingungsamplitude $\Delta x/2$ mit zunehmender Dämpfung $F_W(R-x)$ zu erkennen.



Abb. 30 Zur Wechselwirkung zwischen Tastspitze und Probenoberfläche bei der dynamischen Kraftfeldmikroskopie.

Bei der dynamischen Kraftfeldmikroskopie werden die atomaren Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche, also durch Änderung der Schwingungsamplitude oder durch Änderung der Phasendifferenz registriert. Je nach Betriebsmodus (non-contact, tapping) wird für die Annäherung Spitze-Probe eine definierte Wechselwirkung zugelassen, die dann beim Abrastern der Probe durch schnelles Nachregeln des Abstandes beizubehalten versucht wird. Je größer der Abstand, desto geringer ist auch die Störung der Probenoberfläche, gleichzeitig nimmt dabei aber die Auflösung ab.

Trifft die Nadel unterwegs auf keine zu großen Höhenänderungen (große Staubkörner, tiefe Gräben, Fingerabdrücke, etc.), denen der Rückkopplungsmechanismus nicht gewachsen ist, erhält man durch graphische Umsetzung der z-Piezo Regelspannung U_Z unter Berücksichtigung des Ortes (U_X, U_y) interessante Bilder, welche die Strukturen der Oberfläche wiedergeben können.

Grundlagen

Inzwischen sind diverse Abkömmlinge des Raster-Kraft-Mikroskops entwickelt worden, die mit unterschiedlichsten Wechselwirkungen detektieren:

Das **Rasterwärmemikroskop** gibt neben der Topographie auch Auskunft über Oberflächentemperaturen, mit einer Genauigkeit von einem Zentausendstel Kelvin. Die Sonde besteht dabei aus einem winzigen Thermokontakt (z.B. Wolfram/Nickel), das sich durch die Umkehrung des Seebeck-Effekts als Peltier-Element kontrolliert heizen oder kühlen läßt und somit den Wärmefluß von der Sonde zur Umgebung messen kann. Bei Annäherung an die Probe ändert sich der Wärmefluß. Um die Temperatur der Sonde konstant zu halten, muß die Peltier-Spannung nachgeregelt werden. Auf diese Weise erhält man durch Rastern ein Wärmeleitfähigkeitsprofil, und bei zusätzlicher Kontrolle des Abstandes ein Temperaturprofil der Probenoberfläche.

Bei der **Magnetkraftmikroskopie** (magnetic force microsope **MFM**) werden Informationen über Magnetfelder der Oberfläche bzw. Magnetisierung des Oberflächenmaterials gewonnen. Aufgrund der magnetischen Feldeigenschaften können bei dieser Methode jedoch keine so hohen Auflösungen erreicht werden.

Das **optische Nahfeld-Rastermikroskop** (scanning nearfield optical microscope **SNOM**) verwendet Sonden aus Glasfasern oder Quarz, die am Ende eine sehr kleinen Öffnung von ca. 10nm aufweisen. Um die Sondenspitze besteht ein stark abfallendes elektromagnetisches Nahfeld, das durch die Faseröffnung begrenzt ist. Die Sonde bestrahlt aus einem geringen Abstand heraus die dünne Probe, während auf der anderen Seite die Transmissionsintensität mit einem Multiplier gemessen wird. Diese hängt bei konstanter Blendenöffnung und konstantem Abstand nur von den optischen Eigenschaften der Probe ab und kann mit einer maximalen Auflösung von 20nm abgetastet werden.

Die Sonde des **Raster-Ionenleitfähigkeits-Mikroskops** (scanning ion conductance microscope **SCIM**) besteht aus einer Mikrokapillare mit Mikroelektrode. Sonde und Probe, die die Gegenelektrode bildet, werden in einer Elektrolytlösung nahe gebracht. Besteht zwischen Probe und Sonde ein elektrisches Feld, wird ein Ionenstrom gemessen, der sich mit abnehmendem Abstand infolge der Einengung verringert. Beim vollständigen Kontakt verschwindet der Ionenstrom, es sei denn, die Probe selbst besitzt eine Ionenleitfähigkeit. Diese Methode ist besonders gut geeignet, um Leitfähigkeitsunterschiede biologischer Probenoberflächen (z.B. Ionenkanäle) abzubilden. Wegen der komplizierteren Sondenkonstruktion ist die Auflösung nicht sehr groß und beträgt nur ca. 200nm.

Das **nahfeldakustische Rastermikroskop** (nearfield acustic microscope **SNAM**) hat ein Stimmgabelquarz aus der Uhrenindustrie als Sonde, welche Eigenfrequenzen im Megaherzbereich besitzen. Die Resonanzeigenschaften der Sonde ändern sich bei Annäherung an eine Oberfläche infolge dynamischer Reibungeffekte, die durch Inkompressibilität der Zwischenraumluft verursacht werden. Diese Veränderungen treten bereits bei Zentimeterabständen auf und lassen sich bis zu Abständen atomarer Längen verfolgen. Alle Rastermikroskope können entsprechend der Wechselwirkung, auf die sie ausgerichtet sind, auch als Mikromanipulatoren bis herab zu atomaren Größenordnungen verwenden werden. So ließen sich bereits DNA-Stränge zerschneiden und die Fragmente an andere Stelle versetzen [184], lebende Zellen können beobachtet und durch die Mikrowelt getrieben werden [185], es lassen sich elektrische, mechanische und optische Veränderungen an organischen und anorganischen Ober-flächen durchführen [186]. Rastersondenmikroskope sind somit aktive Übersetzer zwischen der uns vertrauten, makroskopischen und der nicht direkt zugänglichen, nanoskopischen Welt.

3. Experimentelles

3.1. Bestimmung von Phasentypen und Umwandlungstemperaturen

3.1.1. Polarisationsmikroskopie

Optisch isotrope Materialien, die zwischen gekreuzte Polarisatoren gebracht werden, heben die Auslöschung des Lichtes nicht auf, doppelbrechende Materie hingegen ändert den Polarisationszustand des linear polarisierten Lichts und es kommt gemäß Gleichung 20 zu charakteristischen Aufhellungen, welche bei Verwendung von weißem Licht mit Färbungen verbunden sind. Das Studium der temperaturabhängigen Doppelbrechung im polarisierten Licht und die Betrachtung der sich daraus ergebenden phasentypischen Texturen im Polarisationsmikroskop ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung von Flüssigkristallphasen und Umwandlungstemperaturen. Für die Polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Leica Laborlux 12 Pol S Mikroskop und ein Mettler FP82 Heiztisch mit FP80 Temperatursteuereinheit verwendet.

3.1.2. Differential Scanning Calorimetry, DSC

Die DSC ist neben der Polarisationsmikroskopie die wichtigste Methode zur Bestimmung und Charakterisierung von Phasenübergängen und Glasumwandlungen. Die kalorimetrischen Messungen wurden nach dem Prinzip der Leistungskompensation (Differenzleistungskalorimetrie) durchgeführt. Dabei wird die Probe und eine Referenz (z.B. ein leerer Probenbehälter oder leere Probenkammer) mit konstanter Temperaturrate (K/min) erwärmt bzw. gekühlt. Die Differenz des Wärmestroms, der notwendig ist, damit Probe und Referenz einem vorgegebenen Temperaturprogramm folgen, wird über einer zeitproportionalen Temperaturskala aufgetragen.

Während einer Phasenumwandlungen 1. Ordnung, bei der sich Enthalpie und Entropie sprunghaft ändern, müßte die vom Gerät angezeigte Wärmekapazität idealerweise unendlich werden. Zur Einhaltung der konstanten Heiz-/Kühlrate ($\Delta T/\Delta t$) an der Phasenumwandlung erster Ordnung würde sich theoretisch ein singulärer Anstieg des Wärmestroms ($\Delta Q/\Delta t$) ergeben. Durch Fluktuationen, teilweiser Unterkühlung bzw. Überhitzung makroskopischer Bereiche und Vorumwandlungserscheinungen kommt es in der Praxis dennoch zu einer Temperaturänderung bei verstärktem Wärmefluß während der Phasenumwandlung, die als Peak im Leistungs-Temperaturdiagramm erscheint (Abb. 31-B,C,E). Da die Heizleistung näherungsweise der Wärmekapazität proportional ist,

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{p} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)^{-1} = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{p} \cong \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p} = c_{p}$$
54

ergibt sich aus der Peakfläche ein Maß für die Phasenübergangsenthalpie:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT \quad . \tag{55}$$

Umwandlungen, bei denen sich die Symmetrie der Phase kontinuierlich ändert, ohne daß eine zur Überwindung von Bindungskräften notwendige latente Wärme auftritt, sind Phasenübergänge zweiter Ordnung, bei denen sich die Wärmekapazität unstetig aber nicht singulär ändert. In der DSC-Kurve zeigen sie einen Sprung in der Basislinie (Abb. 31-D). Sprunghafte Änderungen der Wärmekapazität werden häufig auch beim Glasübergang beobachtet, bei dem durch einen drastischen Anstieg der Viskosität insbesondere Translations- und Rotationsfreiheitsgrade kontinuierlich verloren gehen und zur Wärmekapazität des Materials nicht mehr beitragen können (Abb. 31-A). Im Unterschied zu Umwandlungen 2. Ordnung hängt die Glasübergangstemperatur jedoch sehr stark von der Heiz-/Kühlrate ab. Die Umwandlungstemperaturen ergeben sich aus der Extrapolation der Anstiegstangente auf die verlängerte Basislinie [187].



Abb. 31 Schematische Darstellung einer DSC-Messkurve beim Aufheizen der Probe. A) Glasübergang, mit anschließender, exothermer Kristallisation (B). Schmelzen (C) eines Flüssigkristalls mit Phasenübergang 2. Ordnung (D) - z.B. SmC-SmA. Umwandlung zur isotropen Phase bei (E).

Die DSC-Messungen wurden mit einer DSC 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Eichung des Geräts erfolgte mit einer Indium-Probe bekannter Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie ($T_m = 156.60^{\circ}$ C, $\Delta H = 28.5$ J/g). Zur Messung wurden 3-10mg der Substanz in ein Aluminium-pfännchen genau eingewogen und mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Die Heiz- und Kühlraten wurden zwischen 3 - 80K/min variiert. Um hohe Kühlraten bis zu 80K/min zu erreichen, muß die Blocktemperatur der DSC mit flüssigem Stickstoff auf ca. -100°C abgekühlt werden. Die Auswertung der Umwandlungstemperaturen und Enthalpien erfolgte mit der Software des Meßrechners der Perkin Elmer DSC7.

3.2. Dielektrische Messungen

Die Störung eines einheitlich ausgerichteten nematischen Flüssigkristalls entgegen der Randorientierung durch ein äußeres elektrisches Feld hängt unter anderem von der dielektrischen Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{II} - \epsilon_{\perp}$), einer kritischen Schwellspannung (U_c) und der elastischen Konstante für Spreizung bzw. Biegung ab [35]. Da sich alle untersuchten N_D-Verbindungen in den verwendeten Testzellen mit geriebener Polyimidschicht oder Lecitinbenetzung unabhängig von der Grenzflächenbehandlung ausnahmslos homöotrop orientierten, konnte für alle diskotisch nematischen Flüssigkristalle mit negativem $\Delta \epsilon$ eine gleichzeitige Bestimmung von ϵ_{II} , ϵ_{\perp} , U_c und K₃ über die "Kapazitätsmethode" erfolgen. Dabei wird in Abhängigkeit der anliegenden Spannung die Kapazität der Probenzelle gemessen, woraus sich bei verschiedenen Temperaturen charakteristische Kennlinien des nematischen Flüssigkristall ergeben (vgl. Abb. 33a).

Abbildung 32 zeigt schematisch die Meßanordnung der "Kapazitätsmethode", bei der die Temperierung der homöotrop orientierten Flüssigkristallzelle über einen Linkam THMS 600 Heiztisch (FP92-Ansteuerung) erfolgte. Kapazität und Leitwert der Kondensatorzelle, mit dem flüssigkristallinen Material als Dielektrikum, wurden zwischen ein und 10kHz mit einer HP4284A LCR Messbrücke bestimmt, die für besonders hohe Meßspannungen (0.02-20V, 22Hz-1MHz) ausgelegt ist, und mit der eine Deformation des Flüssigkristalls im elektrischen Feld stattfinden konnte. Die Verfügbarkeit von IEEE-Schnittstellen an allen Geräten ermöglichte die vollständige, programmgesteuerte Messung und Auswertung durch einen HP 9000 - Computer. Gewöhnlich wurden Testzellen der Firma EHC verwendet (d=ca. 10µm, Elektrodenfläche A=16mm²), die vor jedem Experiment durch Bestimmung der Leerkapazität und der optischen Schichtdicke (interferometrisch) charakterisiert wurden.

Zur optischen Kontrolle konnte die Probe durch ein Polarisationsmikroskop betrachtet werden. Bei den untersuchten Multiin-Verbindungen, die stark lichtempfindlich sind, wurde während der Messung eine Beleuchtung der Probe vermieden.



Abb. 32 Schematischer Aufbau zur Messung der temperaturabhängigen Kapazität und Leitfähigkeit, mit der unter anderem eine Bestimmung der dielektrischen und elastischen Konstanten erfolgte.

3.2.1. Bestimmung der dielektrischen Permeabilität

Zur Bestimmung der statischen Dielektrizitätszahl nematischer Flüssigkristalle mit der Kapazitätsmethode muß zuvor überprüft werden, ob sich im Bereich der Meßfrequenz keine Relaxationsprozesse im Flüssigkristall abspielen und die Kapazität C frequenzunabhängig erscheint. Die gemessene Kapazität ist über $C = \underline{\varepsilon}_r \cdot C_o$ dem Anteil des Dielektrizitätstensors proportional, der parallel zum elektrischen Meßfeld orientiert ist. Im Falle dielektrisch negativer Verbindungen muß das Direktorfeld bei Meßspannungen unterhalb der Schwelle U_c homöotrop orientiert sein. Bei bekannter Leerkapazität C_o ergibt sich der Wert für ε_{II} durch den Quotienten $C_{(U < Uc)} / C_o$.

Beim Überschreiten der Schwellspannung U_c erhöht sich die Kapazität C durch die einsetzende Biegedeformation des Flüssigkristalls (DAP-Effekt; "Deformation der ausgerichteten Phase"). Mit zunehmender Meßspannung findet eine asymptotische Annäherung an die Sättigungskapazität des planar ausgerichteten Direktorfeldes statt (Abb. 33a). Die Bestimmung von ε_{\perp} erfolgt deshalb durch die Extrapolation des Quotienten C_o / C gegen 1/U bei unendlicher Spannung (Abb. 33b)



Abb. 33 Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{II} bei niedrigen Spannungen unterhalb der Schwelle (a) und ϵ_{\perp} durch die Extrapolation auf unendliche Feldspannung (b) am Beispiel von B9 für T₁=74°C und T₂=62°C.

Bei nematischen Verbindungen mit positiver DK-Anisotropie muß der Flüssigkristall im feldfreien Zustand planar zur Elektrodenfläche orientiert sein. Im Fall von prolaten Molekülen gelingt das gut in EHC-Zellen mit geriebener Polyimidbeschichtung, für oblate Moleküle ist bislang keine Grenzflächenbehandlung bekannt, mit der eine akzeptable und reproduzierbare planare Randorientierung erreicht werden kann. Beim Erhöhen der Spannung über die Schwelle hinweg wechselt der planar ausgerichtete Flüssigkristall durch den Fréedericksz-Übergang in die homöotrope Orientierung. Unterhalb der Schwelle entsprechen die DK-Werte ε_{\perp} und die Extrapolation auf U $\rightarrow \infty$ ergibt ε_{\parallel}

3.2.2. Ermittlung elastischer Konstanten für Spreizung und Biegung

Während beim Fréedericksz-Effekt eine Deformation des Direktorfeldes entgegen einer homogen, planaren Randorientierung erfolgt, bei der die kritische Schwellspannung U_c von der elastischen Konstante für die Spreizdeformation (K_i = K₁) abhängt, wird bei der statischen Deformation des homöotrop ausgerichteten Direktorfeldes der DAP-Effekt beobachtet, dessen Schwellspannung nach Gleichung 56 von der elastischen Konstante für die Biegedeformation abhängt (K_i = K₃), die durch Einsetzen der experimentell bestimmten Schwellspannung U_c und der DK-Anisotropie $\Delta \varepsilon$ berechnet wurde.

$$K_{i} = \frac{U_{c}^{2} \cdot |\Delta \varepsilon| \cdot \varepsilon_{0}}{\pi^{2}}$$
 56

Der elastische Koeffizient K_1 für Spreizung wurde auf Grundlage bekannter Verfahren [188,189] durch die Angleichung berechneter Kurven an den experimentell beobachteten Kennlinienverlauf gewonnen (Abb. 34).



a) planare Anbindung (
$$\Delta \varepsilon < 0$$
): $\chi = K_3 / K_1 - 1$, $\varepsilon = \varepsilon_{||} / \varepsilon_{\perp} - 1$
b) homöotrope " ($\Delta \varepsilon > 0$): $\chi = K_1 / K_3 - 1$, $\varepsilon = \varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{||} - 1$

Aus der Euler-Lagrange Differentialgleichung zur Minimierung der freien Energie folgen die Integrale:

$$A(\theta) = \int_{0}^{\pi/2} \sqrt{\frac{a(\psi,\theta) \cdot b(\psi,\theta)}{c(\psi,\theta)}} \, d\psi , \quad B(\theta) = \int_{0}^{\pi/2} \sqrt{\frac{a(\psi,\theta)}{b(\psi,\theta) \cdot c(\psi,\theta)}} \, d\psi,$$

mit den Abkürzungen:
$$a(\psi,\theta) = 1 + \chi \cdot \sin^{2} \theta \cdot \sin^{2} \psi,$$

$$b(\psi,\theta) = 1 + \epsilon \cdot \sin^{2} \theta \cdot \sin^{2} \psi,$$

$$c(\psi,\theta) = 1 - \sin^{2} \theta \cdot \sin^{2} \psi.$$

Über die reduzierten Größen: $U_{red} = \frac{U(\theta) - U_c}{U_c} = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 + \epsilon \cdot \sin^2 \theta} \cdot B(\theta) - 1$ $C_{red} = \frac{C(\theta) - C_c}{C_{\infty} - C_c} = \frac{A(\theta)}{\epsilon \cdot B(\theta)} - 1$ mit $C_{\infty} = (\epsilon + 1) \cdot C_c$

folgt die U,C-Kennlinie in Abhängigkeit der zentralen Direktororientierung (θ) zwischen den Grenzflächen:

$$U(\theta) = 2/\pi \sqrt{1 + \varepsilon \sin^2 \theta} B(\theta) \cdot U_c, \ C(\theta) = \frac{A(\theta)}{B(\theta)} \cdot C_c \qquad 57, 58$$

Abb. 34 Zur Berechnung der U,C-Kennlinie in Abhängigkeit vom Verhältnis K₁ zu K₃ (bzw. χ) nach [189]. Im Falle Δε>0 wird eine planare Randorientierung vorgegeben, das elektrische Feld bewirkt dann eine Spreizdeformation der Direktorverteilung (a). Bei Δε<0 wirkt sich das elektrische Feld mit einer Biegedeformation auf die homöotrop orientierte N-Phase aus (b). Die Berechnung der Integrale A(θ) und B(θ) wurde nummerisch über die Bildung von Parabelbögen (Simpson-Regel) durchgeführt.

Dabei wird unter Vernachlässigung von hydrodynamischen Effekten und Einflüssen durch Raumladungen der Anteil der elastischen freien Energie für die senkrechte Deformation mit einer elektrischen Volumenenergie gleichgesetzt, die aus der Deformation des dielektrischen Tensors resultiert. Der Formalismus liefert Ausdrücke, mit denen durch Einsetzen der experimentell bestimmten Schwellwerte U_c, C_c sowie der DK-Werte ε_{\perp} und ε_{\parallel} in Abhängigkeit von der mittleren Direktororientierung im Zentrum der Probe (Winkel θ) bei geeigneter Wahl des Quotienten K₁/K₃ die Kapazität C(θ) und Spannung U(θ) berechnet werden können. Ein hierfür entwickeltes Computerprogramm variiert nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate K₁/K₃ bzw. χ solange, bis die berechnete Kennlinie mit der gemessenen maximal übereinstimmt [190].

3.2.3. Effektive Rotationsviskosität aus Schaltzeitmessungen

Beim Verdrehen des Direktorfeldes einer homogen ausgerichteten nematischen Phase mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω tritt eine innere Reibung auf. Das zur Überwindung des Reibungswiderstandes erforderliche Drehmoment Γ pro Volumen wird durch die Rotationsviskosität γ_1 begrenzt (Gl. 59).

$$\Gamma = \gamma_1 \omega V \tag{59}$$

Eine Bestimmung von γ_1 kann über die Dynamik des Fréedericksz-Übergangs in der Twist-Geometrie stattfinden, bei der eine flußfreie Direktororientierung während des Schaltprozesses erfolgt [25]. Da im Falle der nematischen Phase diskotischer Moleküle bislang keine Möglichkeit für eine homogen planaren Randorientierung gefunden wurde, konnte die Rotationsviskosität der N_D-Phase nicht in dieser Geometrie bestimmt werden.

Bei der Biegedeformation durch den DAP-Effekt, der im Zusammenhang mit der Bestimmung elastischer Konstanten bereits erwähnt wurde, tritt beim Anlegen einer ausreichend großen Zellspannung entgegen der Randanbindung ebenfalls eine Rotation des Direktorfeldes im Volumen auf. Die Drehung des Direktors erfolgt bei dieser Anordnung jedoch nicht einheitlich mit konstanter Geschwindigkeit im Bereich der gesamten Probe. Der Gradient im räumlichen Profil der Winkelgeschwindigkeit, mit der sich der lokale Direktor dreht, verursacht Rückflußeffekte im Flüssigkristall, bei denen ebenfalls Reibungsmomente auftreten. Die in dieser Anordnung bestimmte Viskosität, welche die Dynamik des Orientierungsprozesses begrenzt, ist bei kalamitischen nematischen Phasen ca. 10% geringer als das γ , das in der Twist-Geometrie bestimmt wurde und wird als "effektive Rotationsviskosität" γ_1^{eff} bezeichnet [191].

Für die Relaxationszeit beim Einschalten des elektrischen Feldes gilt der Zusammenhang

$$\tau_{\text{rise}} = \frac{d^2}{\pi^2} \cdot \frac{\gamma_1^{\text{eff}}}{K_3} \left[\left(\frac{U}{U_c} \right)^2 - 1 \right]^{-1} , \qquad 60$$

über den die Einschaltzeit von der Zellspannung U abhängt. Beim Abschalten des Feldes bewirken die Randanbindungskräfte eine Relaxation des Flüssigkristalls in die ursprüngliche Ausrichtung [192]. Für die Randanbindung wird eine fest verankerte Orientierungsschicht angenommen, so daß die Relaxationszeit des Reorientierungsprozeßes nur von den elastischen Eigenschaften des Flüssigkristalls abhängt, der sich zwischen den Grenzflächen mit dem Abstand d befindet

$$\tau_{\text{fall}} = \frac{d^2}{\pi^2} \cdot \frac{\gamma_1^{\text{eff}}}{K_3} \,. \tag{61}$$

Die Messung der Schaltzeit τ_{rise} erfolgte dielektrisch, indem die zeitliche Änderung der Zellkapazität während des Schaltvorgangs bei einer plötzlichen Spannungsänderung von U < U_c nach U > U_c mit der HP4284A Meßbrücke registriert wurde (Abb. 35). Als τ_{rise} wird die Zeit definiert, in der sich die Zellkapazität von 10% auf 90% der Gesamtdifferenz zwischen den Gleichgewichtszuständen ändert. Werden die bei mindestens vier verschiedenen Zellspannungen gemessenen Schaltzeiten gegenüber der reduzierten Spannung U_{red} = $((U/U_c)^2 - 1)^{-1}$ aufgetragen, kann aus der Steigung nach Gleichung 60 der Quotient γ_1^{eff} / K_3 bestimmt werden.



Abb. 35 a) Verlauf der Kapazität nach dem Einschalten des Feldes mit einer Spannung U>U_c. b) Aus der Auftragung der Schaltzeiten τ_{rise} über der Spannung U_{red} = $((U/U_c)^{2}-1)^{-1}$ ergibt sich bei zuvor bestimmter Biegekonstante K₃ mit Gleichung 60 aus der Steigung die effektive Rotationsviskosität γ_1^{eff} (Diskotisch nematische Twin-Verbindung B6₂C₁₂ in 10µm EHC Zellen).

3.3. Erzeugung flüssigkristalliner Gläser

Geeignete diskotisch nematische Materialien standen mit den Multiinverbindungen (Hexaine und Pentaine, vgl. Kapitel 3.7.1) zur Verfügung. Durch ein einfaches Experiment sollten diese Substanzen zunächst auf ihre Eigenschaft hin, Gläser auszubilden, untersucht werden. Dazu wurden Mikroskoppräparate dieser Verbindungen auf der Koflerbank in die isotrope Phase erwärmt, um eine Rekristallisation durch übriggebliebene Kristallite zu verhindern. Anschließen wurden die Proben in einem Heiztisch möglichst dicht bis zur Rekristallisationstemperatur mit 10K/min abgekühlt. Das Präparat mit der unterkühlten Flüssigkristallphase wurde dann schnell aus dem Heiztisch auf einen in flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumblock überführt, wobei kurzfristig sehr große Kühlraten ($| dT/dt | > 10^3$ K/min) auftreten, mit der die Probe abgeschreckt wurde. Bei diesen Voruntersuchungen gelang es, nematische Gläser der reinen Verbindungen **B9** und **B6**₂C₁₂ herzustellen, die bei Raumtemperatur über den Beobachtungszeitraum hinweg stabil blieben.

3.4. Optische Messungen

Die durchgeführten optischen Untersuchungen beziehen sich im wesentlichen auf die Bestimmung von Brechzahlen, auf die Messung von Reflexions- und Transmissionsspektren, auf orthoskopische und konoskopische Mikroskopie, Untersuchungen mit der Kossel-Methode, Bestimmung der optischen Rotation sowie holographische Speicherexperimente. Viele Messungen in normaler Transmission oder Reflexion konnten vorteilhaft durch einen modularen Aufbau des Durchlicht-/Auflicht-Polarisationsmikroskops durchgeführt werden (Abb. 36).



Abb. 36 Modulares Polarisationmikroskop mit Durchlicht- und Auflichteinrichtung zur Beobachtung flüssigkristalliner Proben. Die Komponenten erlauben u. a. die Messungen von Reflexions- und Transmissionsspektren sowie orthoskopische und konoskopische Untersuchungen in weißem und monochromatischem Licht.

Dafür stand ein Leica Ortholux II-Pol-BK Mikroskop mit Amici-Bertrand Linse und Pol-Opak-Illuminator zur Verfügung. Sowohl in den Durchlicht- als auch in den Auflichtstrahlengang konnten wahlweise Zirkular oder bewegbare Linearpolarisatoren bzw. Analysatoren und zusätzliche Kompensatoren (z.B. $\lambda/4$ -, $\lambda/2$ -, λ -Platten) untergebracht werden. Je nachdem ob spektometrische, konoskopische oder othoskopische Untersuchungen stattfanden, wurde der Tubus mit einem Spektrometer von Photo Research (710-Serie: PR-703A Spot Spectrascan mit PR-702A Spectrascan), einer Video Kamera (Hitachi KPC551 CCD-Color) oder einer Spiegelreflexkamera (Contax RTS) versehen. Untersuchungen in monochromatischem Licht ermöglichte das Einfügen eines Monochromators (ISA H25 Instruments SA mit Microprocessor Scan Controller 980009) zwischen Lampenhaus und Mikroskop. Zur Temperierung der Probe wurde ein Linkam Heiztisch (THMS 600 mit TMS 91 Controller und SC 91 Standarts Converter zur Computeransteuerung) verwendet, der mit einer elektrischen Anschlußmöglichkeit für die Flüssigkristallzelle erweitert wurde. Für elektrooptische Untersuchungen und die Orientierung in elektrischen Feldern wurden in der Regel kommerzielle Testzellen der Fa. EHC (Japan) oder Selbstbauzellen aus mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetem Glas mit Glas- oder Mylar-Folien-Abstandshalter verwendet. Für die Intensitätsmessungen reflektierten oder transmittierten Lichts wurde der Mikroskoptubus mit einem SMT Photomultiplier (1P28) versehen. Zur Erzeugung unterschiedlicher elektrischer Wechselfelder standen wahlweise zwei Funktionsgeneratoren zur Verfügung (HP3312A Function Generator oder Wavetek 275 12 MHz Programmable Arbitrary/Function Generator). Um hohe Wechsel- und Gleichfelder zu erreichen, wurde das Generatorsignal mit einem Krohn-Hite 7602 Wideband-Amplifier verstärkt. Zur Messung von Strömen und Spannungen standen ein Gould 100 MHz Speicheroszilloskop (DSO630) und ein Keithley Digitalmultimeter (197A) zur Verfügung.

Bis auf den Monochromator besitzen alle genannten Komponenten eine IEEE (GP-IB)-Schnittstelle zur Computeransteuerung. Die Entwicklung spezieller Messprogramme für den Steuercomputer (HP9000-Serie) ermöglichte somit die Durchführung zeitgenauer und langwieriger Experimente.

3.4.1. Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes

Werden zwei transparente Substrate mit vergleichsweise großer Dicke (>50µm) auf einen geringen Abstand (d=2-25µm) zueinander gebracht, treten bei normaler Durchstrahlung mit weißem Licht durch doppelte Reflexion an den zugewandten Grenzflächen Interferenzerscheinungen im sichtbaren Spektralbereich auf, die sich in Transmission spektrometrisch vermessen lassen (Abb. 37). Die Interferenzmaxima treten bei Wellenlängen λ auf, bei denen der Gangunterschied 2d zwischen direkter Durchstrahlung und zweimaliger Reflexion einem ganzzahligen Vielfachen (k bzw. m) der Wellenlänge λ ', zwischen den Grenzflächen entspricht:

62

$$2 \cdot d = k \cdot \lambda' = k \cdot \frac{\lambda}{n} = (k + m - 1) \cdot \frac{\lambda_m}{n_m}$$

mit $\lambda = \frac{2n \cdot d}{k}$, $\lambda_m = \frac{2n_m \cdot d}{(k + m - 1)}$
folgt : $\frac{\lambda \cdot \lambda_m}{\lambda - \lambda_m} = \frac{2n \cdot n_m \cdot d}{n(k + m - 1) - n_m k}$

Die im folgenden beschriebene Interferenzmethode zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes orientiert sich an eine frühere Arbeit, in der diese Methode zur Untersuchung der Doppelbrechung smektischer Phasen verwendet wurde [193].



Abb. 37 Interferenzerscheinungen im Transmissionsspektrum einer 10µm EHC-Leerzelle ohne Polyimidbeschichtung.

Unter der Annahme, daß der Brechungsindex zwischen der Wellenlänge λ und λ_m des ersten und des m-ten Maximums kaum Dispersion erfährt (n~n_m), läßt sich der Brechungsindex n bei der mittleren Wellenlänge absolut berechnen [194].

$$n\left(\frac{\lambda+\lambda_{m}}{2}\right) = \frac{\lambda\cdot\lambda_{m}}{\lambda-\lambda_{m}}\cdot\frac{(m-1)}{2d}$$
63

Bei dicht liegenden Maxima und geringen spektralen Auflösungen wird dieses Verfahren sehr ungenau. Das für diese Messungen verwendete Photo Research Spektrometer mit Zeilendetektor besitzt eine Auflösung von nur 2nm. Da die Photodioden der Detektorzeile sehr empfindlich gegenüber den Lichtintensitäten sind, wurde ein Auswertungsprogramm zur Erhöhung der spektralen Empfindlichkeit entwickelt, das durch drei Intensitätswerte des Maximums parabolisch interpoliert. Die Bestimmung des Interpolationspolynoms erfolgte nach der Lagrange'schen Methode [195]. Die Wellenlänge des Intensitätsmaximums wird aus der Ableitung des Polynoms gewonnen, wodurch sich die Auflösung von 2nm auf 0,1nm verbessern ließ. Noch höhere Auflösungen könnten unter Einbeziehung weiterer Messpunkte durch Interpolationspolynome höherer Ordnung erreicht werden.

Um das Interpolationsprogramm zu überprüfen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge einer kalamitisch cholesterischen Mischung (25Gew% **CB15** in **ZLI1132**) gemessen und mit dem Interpolationsprogramm ausgewertet. Die Änderung der Wellenlänge bei einer Temperaturschwankung um 1K läßt sich bei der Interpolationsmethode im Gegensatz zur ursprünglichen Auflösung des Spektrometers deutlich mitverfolgen (Abb. 38). Ein leichter, allgemeiner Anstieg deutet darauf hin, daß sich das System zu Beginn der Messung noch nicht im Gleichgewicht befand. Zur Bestimmung der Brechzahlen wurden in der Regel handelsübliche EHC-Zellen mit Polyimid-Beschichtung verwendet. Prinzipiell lassen sich alle Testzellen verwenden, die unter Erhalt der Schichtdicke gefüllt werden können.



Abb. 38 Wellenlängen der Intensitätsmaxima aufeinanderfolgender Selektivreflexionsspektren eines cholesterischen Flüssigkristalls (25Gew% CB15 in ZLI1132) bei zyklischer Temperaturänderung. (

 Auflösung der Photodiodenzeile des Spektrometers, (O) Auflösung bei Anwendung der Interpolationsmethode.

Werden die Wellenzahlen der Intensitätsmaxima nacheinander über ihre Folge i aufgetragen, ergibt sich nach Gl. 62 ein linearer Zusammenhang (Abb. 39), dessen Steigung proportional zur reziproken optischen Weglänge d ist. Die Brechzahl eines zwischen den Grenzflächen befindlichen Materials folgt aus dem Verhältnis der optischen Weglängen von leerer (d_0) zu gefüllter (d) Flüssigkristallzelle $n=d/d_{O}$. Der lineare Ausgleich fand vorzugsweise bei großen Wellenlängen statt, bei denen der Brechungsindex keine oder nur kleine Dispersion erfährt. Die Brechzahl wird im Wellenlängenbereich der linearen Regression als konstant angenommen, daraus ergibt sich ein Wert für das Vielfache k (Gl. 62). Bei allen Interferenzmaxima kürzerer Wellenlängen kann damit die Brechzahl berechnet werden, woraus man die Dispersion des Brechungsindex erhält. k wird ungenau, wenn die Dispersion bei großen Wellenlängen zu stark ist. Wird die Probe mit linear polarisiertem Licht durchstrahlt, dessen Polarisationsebene mal senkrecht, mal parallel zum Direktor einer homogen orientierten nematischen Phase ausgerichtet wird, können die prinzipiellen Brechzahlen n_{II} und n_⊥ bestimmt werden.



Abb. 39 Reziproke Wellenlängen aufeinanderfolgender Interferenzmaxima (siehe Text).

Um die Methode zu testen, wurde sie zur temperaturabhängigen Bestimmung der Brechungsindizes einer nematischen Weitbereichsmischung **ZLI1132** (Merck) verwendet (Abb. 40), deren Werte der Hersteller mit $n_{\parallel} = 1,6326$ und $n_{\perp} = 1,4930$ (bei 589nm und 20°C) angibt [196].



Abb. 40 Brechzahlen für **ZLI1132** nach der Interferenzmethode in einer 10μm EHC-Zelle (PI, parallel gerieben) bei Raumtemperatur (28°C) und 589nm. Auswertung links ohne, rechts mit "resolution enhancement" durch parabolische Interpolation der Interferenzmaxima.

3.4.2. Messungen selektiver Lichtstreuung

Zur Messung der direkten, selektiven Rückstreuung ($\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$) wurde ein modularer Mikroskopaufbau verwendet (Abb. 36). Um die Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion zu untersuchen, konnte eine Goniometer-Anordnung von Kaltlichtquelle mit Lichtleiter (Flexilux 150 HL Universal), Heiztisch (Linkam Scientific LTS350 mit TP93 Steuereinheit) und Spektometer (PR-703A Spot Spectrascan mit PR-702A Spectrascan der 710-Serie) benutzt werden (Abb. 41).

Das Spektrometer ließ sich über den GP-IB Bus (IEEE) mit einem Computer (HP9816) verbinden, über den die Daten auf Diskette gespeichert und ausgewertet wurden. Für die Messung der Selektivreflexion an cholesterischen Phasen muß die Helixachse senkrecht zur Substratgrenzfläche orientiert sein. Im Falle kalamitischer Flüssigkristalle gelingt das gut durch geriebene Glassubstrate (ggf. polyimidbeschichtet), bei diskotisch cholesterischen Phasen ist die planare Randanbindung problematisch und wird in Kapitel 4.5.3. näher behandelt, sie kann im allgemeinen durch Scheren der Grenzflächen erreicht werden. Besitzt die flüssigkristalline Verbindung eine negative dielektrische Anisotropie ($\Delta \varepsilon < 0$), wie die meisten der hier verwendeten diskotischen Materialien, kann eine planare Orientierung ebenfalls durch geeignete elektrische Felder stattfinden. Dazu wurde der Flüssigkristall in eine 10µm EHC Testzelle gefüllt (ITO und polyimidbeschichtet, gerieben) und über einen Frequenzgenerator (HP3312A) mit Verstärker (Krohn-Hite 7500) einem elektrischen Wechselfeld (1-10kHz, 5-12V/µm) ausgesetzt.



Abb. 41 Schematischer Aufbau zur Messung selektiver Lichtstreuung in Abhängigkeit vom Einfalls- und Ausfallswinkel.

3.4.3. Konoskopie und Kossel-Methode

Bei der Konoskopie wird im Gegensatz zur Orthoskopie kein vergrößertes Bild des Objektes, sondern eine Interferenzfigur beobachtet. Diese gibt eine schnelle Übersicht über Art und Lage der
Indikatrix zum untersuchten Objekt. Aus der Form der Interferenzfigur und ihrer Modifikation durch Kompensatoren können Achsenzahl, Achsenwinkel und optischer Charakter bestimmt werden.

Wird doppelbrechendes Material im parallelen Strahlengang untersucht, so wird jeweils nur eine Objektrichtung betrachtet. Die Bedeutung dieser Richtung für das gesamte Material (Lage und Form des Doppelbrechungstensors) ergibt sich indessen erst, wenn man weitere Beobachtungsrichtungen einbezieht. Eine wertvolle praktische Hilfe hierfür bietet die Untersuchung des Objektes im **konvergenten Strahlengang**. Man erfaßt damit nicht nur das optische Verhalten in Richtung der Probennormalen, sondern gleichzeitig auch dasjenige ihrer (durch die Apertur begrenzten) Umgebung.

Dies läßt sich erreichen, in dem das Mikroskop für das Auge nicht mehr auf das Objekt, sondern auf die hintere Brennebene des Objektivs fokussiert wird. Ermöglicht wird das durch eine zusätzliche Linse, die Amici-Bertrand-Linse, die in den Strahlengang des Mikroskops eingebracht wird. In dem nun sichtbaren Abbild der hinteren Objektivbrennebene entspricht jeder Punkt einer genau definierten Durchstrahlungsrichtung und zeigt die in diese Richtung auftretende Interferenzerscheinung an (Abb. 42). Da man in der erforderlichen optischen Anordnung die Interferenzfigur betrachtet, die sich bei kegelförmiger Durchleuchtung ergibt, ("Konos" - gr. Kegel) wird diese Methode als Konoskopie bezeichnet.



Abb. 42 Zum konoskopischen Zwischenbild in der hinteren Brennebene eines Objektives, die mit Hilfe der Amici-Bertrand Linse im Mikroskop sichtbar gemacht werden kann.

Ganz ohne Mikroskop kommt man aus, wenn die Doppelbrechung stark genug und das Objekt dick ist (Γ groß) und darüber hinaus eine große Ausdehnung besitzt. Bringt man das Objekt zwischen zwei Polarisatoren dicht vor die Pupille seines Auges, kann man die Interferenzfigur beobachten, die sich bei kegelförmiger Durchleuchtung für die entsprechende Orientierung der Probe ergibt (Abb. 43).

Optisch einachsige Medien: Das Interferenzbild einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Probe zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren in monochromatischem Licht ein dunkles Kreuz, dessen Mittelpunkt von konzentrischen dunklen Ringen umgeben ist. Beim Drehen des Objekttisches ändert sich das Interferenzbild nicht. Der Mittelpunkt ist dunkel, weil in Richtung der optischen Achse keine Doppelbrechung stattfindet (Γ =0). Außerdem besteht für alle Richtungen, in denen die Ellipsenhalbachsen der Indikatrixschnitte parallel zu den Polarisatoren orientiert sind, Auslöschung. So entsteht das schwarze Kreuz, dessen Balken (**Isogyren**) parallel zu den Polarisatoren verlaufen. Lage und Form der Indikatrixschnitte für die verschiedenen Durchstahlungsrichtungen des Lichts sind schematisch in Abb. 44 dargestellt, in ihr läßt sich unmittelbar der Verlauf der ausgelöschten Bereiche (Isogyren) ablesen.



Licht unterschiedlicher Durchstrahlrichtung

Abb. 43 Entstehung eines konoskopischen Interferenzbildes bei Beobachtung einer größeren, optisch einachsig negativen Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren aus geringem Abstand.

Zwischen den Isogyren sind nun noch die Stellen im Interferenzbild dunkel, in denen der Gangunterschied in der betreffenden Richtung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ($\Gamma = m \cdot \lambda$) ergibt (**Isochromaten**). Da die Indikatrix rotationssymmetrisch ist, liegen diese Richtungen auf konzentrischen Kreisen um die optische Achse, die nach außen immer dichter aufeinanderfolgen. Mit zunehmender Neigung der Durchstrahlrichtung zur opt. Achse wird die Doppelbrechung ($\Delta n'$) größer, außerdem wird der Lichtweg (d) in der Probe bei schrägem Durchgang länger ($\Gamma=\Delta n'.d$). Verwendet man weißes statt monochromatischem Licht, entstehen anstelle schwarzer und heller Ringe Interferenzfarben.

Die Lage des Isogyrenkreuzes zeigt somit immer die Blickrichtung zur optischen Achse an, befindet sich das Kreuz im Zentrum des Blickfeldes, sieht man entlang der opt. Achse (z.B. homöotrope Orientierung einer nematischen oder einer SmA-Phase). Befindet sich das Kreuz am Rand des

Blickfeldes, ist die opt. Achse gegenüber der Blickrichtung in diese Richtung geneigt (z.B. homöotrope Orientierung einer homogen ausgerichteten SmC-Phase).



Abb. 44 a) Konoskopisches Interferenzbild einer homöotrop orientierten diskotisch nematischen Phase in monochomatischem Licht (La0/B9 1:1, T=92°C). b) Schematische Lage und Form der entsprechenden Indikatrixschnitte, sowie die Veränderung der Doppelbrechung bei Überlagerung eines λ-Kompensators (vgl. Text).

Der **optische Charakter** läßt sich an Schnitten senkrecht oder mit geringer Neigung zur opt. Achse mit einem λ -Kompensator ("Rot 1. Ordnung", opt. negativ) in weißem Licht sehr einfach bestimmen. Der Kompensator wird in der 45°-Stellung eingeschoben, das Ergebnis ist für das Beispiel einer opt. negativen Probe (diskotisch nematisch homöotrop) aus Abbildung 44b abzulesen: Wo die Indikatrixschnitte von Gips und Kristall konform sind, steigt die Interferenzfarbe, wo die Indikatrixschnitte von Gips und Kristall gegensinnig sind, fällt die Interferenzfarbe. Bei einer opt. einachsig positiven Probe (kalamitisch nematisch homöotrop) sind die Verhältnisse umgekehrt. Das vordem schwarze Isogyrenkreuz erscheint in der Interferenzfarbe des Kompensators (rot).

Für optisch aktive einachsige Proben (z.B. cholesterische Phase oder SmC*-Phase) ist für den Gangunterschied durch die Probe die Drehung α der Polarisationsebene durch das spezifische Drehvermögen und die Rotationsdispersion (links- und rechtszirkular polarisiertes Licht einer Wellenlänge λ bewegt sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, $v_L = c/n_L$ bzw. $v_R = c/n_R$ durch die Probe) zu berücksichtigen (Gl. 25). Dabei wird die optische Aktivität in der Regel entlang der optischen Achse beobachtet, in der nur die zirkulare Doppelbrechung auftritt und die lineare Doppelbrechung verschwindet. In diesem Fall wird sich die Farbe der Probe zwischen gekreuzten Linearpolarisatoren bei Änderung der Azimutorientierung nicht ändern. Für beliebige Ausbreitungsrichtungen ist der allgemeine Fall eine elliptische Polarisation. Die Drehung des Objekttisches

zwischen den gekreuzten Polarisatoren des Mikroskops hat dann immer eine Änderung der Doppelbrechungsfarbe zur Folge.

Die Kossel-Methode:

Da die Gitterkonstanten der Blauen Phasen Werte im Bereich der sichtbaren Lichtwellenlängen aufweisen, findet bei konvergenter, monochromatischer Beleuchtung eines BP-Einkristalls nur in bestimmte Raumrichtungen konstruktive Interferenz des zurückgestreuten Lichts statt (Bragg-Streuung). Ein von Werner Kossel 1935 vorgeschlagenes Verfahren [197] zur Untersuchung von Kristallstrukturen im Röntgenlicht eignet sich hervorragend, um es auf die Untersuchung der Strukturen Blauer Phasen mit sichtbarem Licht anzuwenden [198,199,200]. Dazu werden die BP-Einkristalle mit monochromatischem Licht im konoskopischen Strahlengang des Polarisationsmikroskops unter Verwendung eines Immersionsobjektivs großer nummerischer Apertur in Reflexion betrachtet (Abb. 45a).

Da die hier verwendeten diskotischen Flüssigkristalle durch schnelles Abkühlen glasartig erstarrten, ließen sich die darin konservierten Strukturen diskotischer Blauer Phasen ohne die sonst nötige, wegen des thermischen Kontakts durch das Immersionsöl sehr aufwendige Temperierung mit dieser Methode untersuchen. Entsprechend der Bragg-Bedingung (Gl. 64) kommt es im realen Raum in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , der Gitterkonstanten a und der Miller-Indizes (hkl) zur Ausbildung von Reflexionskegel mit dem Öffnungswinkel θ (Gl. 66), deren Achse senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen orientiert ist, sobald die Reflexionsbedingung (Gl. 65) erfüllt ist.

Bei der Konstruktion im reziproken Raum findet Reflexion statt, sobald der Streuvektor \bar{q} , der die Differenz zwischen einfallendem (\bar{k}) und gestreutem Wellenvektor (\bar{k}') bildet, die Beugungsbedingung erfüllt (Gl. 65). Sowie der reziproke Gitterpunkt (q_{hkl}) einer Ebenschar innerhalb der Kugel mit dem doppelten Radius der Ewald-Kugel ($R=2\cdot l\bar{k}l$) zu liegen kommt, öffnet sich um ihn mit zunehmendem Wellenvektor \bar{k} der Reflexionskegel (Abb. 45b). Die Schnittfiguren zwischen den Reflexionskegeln und der doppelten Ewald-Kugel bilden Kreise, die entsprechend des reziproken Gitters auf der Kugeloberfläche angeordnet sind. Werden diese Schnittfiguren in Blickrichtung in eine Ebene projiziert, erhält man die im konoskopischen Strahlengang beobachteten Kossel-diagramme.

Für die Kossel-Untersuchungen wurde das Ortholux II-Pol Auflichtmikroskop mit Leitz-Immersionsobjektiv (x125) verwendet. Zur monochromatischen Beleuchtung diente der ISA-Monochromator. Zur Auswertung und Dokumentation der orthoskopisch betrachteten Präparate und der zugehörigen Kosseldiagramme konnten diese wahlweise mit der CCD-Videokamera oder der Fotokamera aufgenommen werden (Abb. 36).



Abb. 45 a) Darstellung der Kossel-Methode. Das Kosseldiagramm wird durch Fokussierung des von der Probe parallel reflektierten Lichts erhalten. b) Im reziproken Raum erhält man die Kosseldiagramme aus der Projektion der Schnittfiguren zwischen Reflexionskegel und doppelter Ewald-Kugel in die Ebene.

Zur Darstellung der Kosseldiagramme

im realen Raum:	im reziproken Raum:	
$\lambda_{hkl} = 2 \cdot \overline{n}_{(\lambda_{hkl})} \cdot d_{hkl} \cdot \cos \theta$	$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ erfüllt wenn $ \vec{q}_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$	64
$\lambda < d_{hkl} \cdot 2\overline{n}(\lambda), mit$ $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^1}}$ (kubisch)	$\lambda < \frac{4\pi \overline{n}}{ \overline{q}_{hkl} } \text{ bzw. } \overline{q}_{hkl} < 2 \overline{k} = R,$ mit $ \overline{k} = \overline{k}' = \frac{2\pi \overline{n}}{\lambda}$	65
$\theta = \arccos\left(\frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \overline{n} (\lambda) \cdot a}\right).$	$\theta = \arccos\left(\frac{\left \bar{\mathbf{q}}_{\ \mathbf{hkl}}\right }{2 \cdot \left \vec{\mathbf{k}}\right }\right).$	66

Gemäß der optischen Auswahlregeln (Tab. 2) liefert die Gestalt der Kosseldiagramme Informationen über den Aufbau und die Orientierung der Blauen Phasen mit Gitterstruktur. Zur Berechnung und Darstellung theoretischer Kosseldiagramme für beliebige Orientierungen der kubisch primitiven (sc) und raumzentrierten (bcc) Struktur wurde ein Computerprogramm nach der Beschreibung von Pieranski et al. [201] entwickelt. Eine Übersicht über die verschiedenen Diagramme der kubischen Gitter (sc und bcc) für drei ausgezeichnete Orientierungen bei sich ändernder Wellenlänge bietet die Zusammenstellung in Tabelle 3. Jede Kossel-Linie, die in der Brennebene des Mikroskops durch die

Experimentelles

Amici-Bertrand Linse beobachtet werden kann, repräsentiert dabei eine bestimmte Schar Netzebenen (hkl). Die Gitterkonstante a erhält man aus der Bragg-Gleichung (Gl. 64 mit Gl. 65) durch Einsetzen der Wellenlänge, bei der eine Kossel-Linie gerade in Erscheinung tritt bzw. verschwindet und der Öffnungwinkel θ gleich Null ist.

Tab. 2 Allgemeine Reflexionsbedingungen und Beispiele beobachtbarer Reflexe (hkl) für die relevanten Translationsgittertypen [39]. Die flächenzentrierte Modifikation (f) wurde nicht beobachtet.

primitiv	(sc)	h,k,l beliebig	(100), (110), (111), (200),
raumzentriert	(bcc)	h+k+l = 2(n+1)	(110), (200), (211), (220),
flächenzentriert	(fcc)	h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n	(111), (200), (220), (222),

Tab. 3 Kosseldiagramme der kubisch primitiven (sc) und kubisch raumzentrierten (bcc) Gitterstruktur mit von oben nach unten abnehmender Wellenlänge bei Blickrichtung entlang ausgezeichneter Achsen. (Die Berechnung der Diagramme erfolgte nach einer Beschreibung von Pieranski et al. [201])

[001]-O	rientation	[011]-O	rientation	[111]-O	rientation	
sc (BPII)	bcc (BPI)	sc (BPII)	bcc (BPI)	sc (BPII)	bcc (BPI)	hkl
\bigcirc		$\bigcirc\bigcirc$		\bigcirc		100
				\bigcirc		100 110
	(\bigcirc	100 110 111
						100 110 111 200

3.4.4. Holographische Speicherexperimente

Zur Erzeugung und zur Messung von Beugungserscheinungen an durch Laserinterferenz induzierten, holographischen Gittern wurde eine von H.-S. Kitzerow und H. Schmid nach dem Konzept von R. Macdonald (optisches Institut der Technischen Universität) hier aufgebauten Apparatur durchgeführt [175]. Die Messungen an den diskotischen Systemen fanden mit diesen Kollegen und mit Jörg Contzen im Rahmen seiner Diplomarbeit statt.

Zur Gittererzeugung diente ein Argon Laser (2W bei 514nm, Coherent - Innova 70-2), dessen Laserstrahl durch den Strahlteiler (Laser Components) in zwei Teilstrahlen aufgespalten und deren Intensitäten durch Normalgraufilter angeglichen wurden. Über Umlenkspiegel erreichen die Teilstrahlen gleicher Intensität eine Sammellinse, die sie auf die Probe fokussiert, wo sie im Brennpunkt zur Interferenz gelangen. Die Periode des Interferenzprofils ließ sich durch den Gangunterschied der Teilstrahlen einstellen, der durch die Verschiebung der Umlenkspiegel justiert werden konnte. Aufgrund der Intensitätsmodulation in der Probe entsteht ein Gitter, das auf einem Schirm hinter der Probe durch Selbstbeugung der Argonlaserstrahlen sichtbar wird (Abb. 46). Um die Wirkung des Schreiblasers zu erhöhen, wurde den untersuchten diskotischen Substanzen 1Gew% des Antrachinon-Farbstoffes D37 zugesetzt, der im Bereich der Wellenlänge des Ar-Lasers sein Absorptionsmaximum besitzt. Zur störungsfreien Analyse der induzierten optischen Gitter, wurde ein He-Ne-Laser geringer Leistung (10mW bei 633nm) verwendet, der durch eine Linse auf die Probe, exakt in den Bereich der Ar-Laser-Interferenz, justiert wurde. Die hinter dem Beugungsgitter beobachteten Interferenzbilder beider Laserstrahlen zeigt Abbildung 47.



Abb. 46 Schematischer Versuchsaufbau zur Erzeugung und Untersuchung durch Laser-Interferenz erzeugter, holographischer Gitter. (S) Spiegel, (HS) halbdurchlässiger Spiegel, (ST) Strahlenteiler, (L) Linsen, (PD) Photodiode.

Als Probenhalterung diente ein modifizierter Mettler Mikroskopheiztisch, der auf einer optischen Bank mit Hilfe von Mikrometerschrauben beliebig verschoben werden konnte. Hinter der Probe befand sich eine positionierbare Photodiode, mit der sich das Intensitätsprofil der Beugungsinterferenzen detektieren ließ und die in der Regel auf das Maximum der ersten Beugungsordnung des Abtastlasers justiert wurde. Die der Lichtintensität proportionale Photodiodenspannung wurde verstärkt und mit einem Voltmeter oder Speicheroszilloskop abgelesen.

Die Proben bestanden aus EHC-Testzellen, die mit Mischungen diskotisch nematischer Verbindungen und 1Gew% D37 gefüllt waren. Die Testzellen wurden im Temperaturbereich der N_D-Phase bis zur Ausbildung einer homogenen Orientierung getempert und dann durch Kältespray mit Kühlraten um 10^3 K/min in den Glaszustand schockgefrohren. Alle Versuche zur Gitterspeicherung wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.



Argon Laser (Schreiben)

He-Ne Laser (Lesen)

Abb. 47 Beugungsbild des Argon-Laser Schreibstrahls und des HeNe-Laser Abtaststrahls am laserinduzierten Gitter in einer Probe der N_D Twin-Verbindung $B6_2C_{12}$ (10µm EHC).

3.5. Strukturuntersuchungen und Randanbindungsexperimente zur cholesterischen Phase

Die Struktur der cholesterischen Phase wird charakterisiert durch die Helixganghöhe (pitch p) und ihren Drehsinn. Im Falle cholesterischer Phasen mit Ganghöhen von weniger als einem Mikrometer können beide Größen durch Bestimmung der Wellenlänge des selektiv reflektierten Lichts und dessen Polarisationszustands erfolgen (vgl. Kapitel 2.4). Im Bereich größerer Gangöhen lassen sie sich durch eine mechanische Deformation der helikalen Struktur mit der **Grandjean-Cano Methode** bestimmen.

Die Grandjean-Cano Methode [202,203,204] beruht auf der Beobachtung, daß sich in einem Keilpräparat mit planarer Randanbindung, die durch paralleles Reiben der Grenzflächen erreicht werden kann, in der cholesterischen Phase äquidistante Disklinationslinien ausbilden, die mit dem Neigungswinkel α der Grenzflächen zueinander und der cholesterischen Ganghöhe zusammenhängen. Eine ungestörte Flüssigkristallstruktur kann sich in diesem Präparat nur an Orten ausbilden, bei denen der Abstand der Substratflächen einem Vielfachen der halben Helixganghöhe entspricht. Dazwischen wird die helikale Struktur elastisch gestreckt oder gestaucht. Abstände, bei denen die Deformationsenergie zwischen Streckung und Stauchung identisch sind, stellen Orte dar, an denen keine kontinuierliche Verdrillung stattfindet und die helikale Struktur bei sich ändernder Schicht-dicke um 180° springt. An diesen Stellen ändert sich auch der Brechungsindex diskontinuierlich und es treten bei Betrachtung in Transmission deutlich Linien (Disklinationen) im Präparat hervor.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen an den N_D^* -Phasen wurde anstelle des Keilpräparats in einer abgewandelte Grandjean-Cano Methode eine Glasplatte mit aufliegender Glaslinse eines bekannten Krümmungsradius (R=10-60mm) verwendet [205] (Abb. 48).

Voraussetzung für das Gelingen des Experiments ist eine homogen planare Randorientierung an den Grenzflächen. Dazu wurden Linse und Glasplatte einige Minuten lang in einer heißen, alkalischen Lösung gereinigt, mit Aceton abgespült, getrocknet und anschließend mit einem Zellstofftuch parallel gerieben. Da sich der Abstand zwischen den Grenzflächen um den Auflagepunkt der Linse radial kontinuierlich erhöht, kommt es zur Ausbildung konzentrischer Disklinationskreise. Bei bekanntem Linsenradius R kann aus den Linienabständen r_n die cholesterische Ganghöhe p berechnet werden (Gl. 66).



Abb. 48 Bestimmung der Ganghöhe mit der modifizierten Grandjean-Cano Methode im Bereich planarer Orientierung der cholesterischen Phase (C). Bei homöotroper Orientierung (B) findet unterhalb einer kritischen Schichtdicke, die mit der Ganghöhe und der elastischen Verdrillungskonstante K₂ der cholesterischen Phase zusammenhängt, ein Aufwinden der helikalen Struktur statt (A).

Der Drehsinn der cholesterischen Phase kann in dieser Probengeometrie auf verschiedene Weise bestimmt werden. Wird die Linse vorsichtig in Rotation gegen den Uhrzeigersinn versetzt, kommen für eine rechtshändige cholesterische Phase entsprechend der veränderten Ausrichtung an den Grenzflächen die Orte der undeformierten helikalen Struktur bei größeren Schichtdicken zu liegen; die vorhandenen Disklinationsringe wandern nach außen und neue entstehen im Zentrum der Probe. Bei einer linkshändigen cholesterischen Phase wird dasselbe Verhalten beobachtet, wenn die Linse im Uhrzeigersinn rotiert. Während diese Methode bei kalamitisch cholesterischen Flüssigkristallen im allgemeinen leicht angewendet werden kann, ist im Falle diskotisch cholesterischer Phasen die homogen planar ausrichtende Randanbindung so schwach, daß diese bei Drehung der Linse verloren geht, das konzentrischen Ringsystem zerstört wird und sich keine Wanderung der Disklinationen beobachten läßt [206].

Besitzt die Oberfläche der Glasplatte eine parallele und die der Linse eine konzentrische Randanbindung, kann sich die undeformierte, helikale Struktur bei sich stetig ändernder Schichtdicke kontinuierlich auf einer spiralförmigen Bahn ausbilden. In radialer Richtung muß zwischen den halben Drehungen weiterhin eine Disklination auftreten, die jetzt aber in Form einer Doppelspirale erscheint, deren Windungsrichtung den Drehsinn der helikalen Struktur anzeigt [207]. Berthault et al. [208] beschrieben eine weitere Möglichkeit, mit der sich im Cano-Präparat der Helixdrehsinn bestimmen läßt, indem man die durch das Polarisationsmikroskop sichtbaren, mit der Schichtdicke ändernden Farberscheinungen betrachtet, während Polarisator und Analysator gegeneinander gedreht werden. Wandern die Farbringe bei einer Polarisatordrehung gegen den Uhrzeiger nach außen, ist die cholesterische Phase rechtshändig, bei einer Bewegung nach innen linkshändig. Die Farben erklären sich durch Interferenzen, die durch Drehung der Polarisationsebene des einfallenden Lichts an der cholesterischen Struktur in Abhängigkeit von der Phasendifferenz der auf den Analysator abgebildeten, orthogonalen Planwellen entstehen. Die Lage der Interferenzringe, d.h. die Bereiche einer konstanten Phasendifferenz, sind abhängig vom Drehsinn der helikalen Struktur, ihrer Schichtdicke und dem Winkel zwischen Polarisator und Analysator. Bei einer Änderung des Winkels gleiten die Interferenzfarben je nach Helixhändigkeit zu kleineren oder größeren Schichtdicken. Eine genaue theoretische Erklärung dieses Phänomens wurde drei Jahre später von Paul Gerber ausgearbeitet [209].

3.6. Rastersondenmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der freien Oberflächen glasartig erstarrter Blauer Phasen und cholesterischer Phasen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Anton Hauser und Mario Thieme aus dem Arbeitskreis von Professor Alfred Saupe (MPI "Flüssigkristalline Systeme" Halle/S.) an einem dort vorhandenen Rasterkraftmikroskop der Fa. Topometrix mit der dynamischen Methode durchgeführt. Für Abtastung großer Flächen wurde entweder ein Explorer Tripod Scanner (Auflösung: xy 100µm - 100nm, z 12µm-1nm) oder ein Discoverer Tripot Scanner (xy 24µm-50nm, z 12µm-1nm) verwendet. Für die hochauflösende Abtastung kleiner Flächen stand ein Explorer Tube Scanner (xy 2.5µm-20nm, z 0.8nm) zur Verfügung. Für alle Untersuchungen wurden reine Silizium-Testspitzen mit Silizium-Cantilever verwendet (I-Form, Armlänge ca. 125nm, Resonanzfrequenz 240-420kHz).

Die Herstellung glasartig erstarrter, diskotischer Blauer bzw. cholesterischer Phasen erfolgte durch schnelles Abkühlen glatt ausgestrichener, offener Flüssigkristalltropfen in den Glaszustand, indem das Substrat mit der Unterseite auf die tiefkalte Oberfläche eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumblocks gepreßt wurde (vgl. auch Kapitel 4.10.2.). Als Substrate fanden normale Deckgläschen aus der Mikroskopie Anwendung, die an einer Ecke mit einem Streifen Klebefilm versehen wurden, damit sie mit der Pinzette schnell gegriffen und aus dem geöffneten Heiztisch (Mettler FP82 Hot Stage mit Mettler FP80 Central Processor) auf den kalten Metallblock überführt werden konnten.

Die Untersuchungen zu den Oberflächen der "bananenförmigen" Flüssigkristalle fanden in Zusammenarbeit mit Wolfgang Stocker aus dem Arbeitskreis von Professor Jürgen Rabe (Humboldt Universität zu Berlin) zunächst an einem dort vorhandenen Rasterkraftmikroskop der Fa. Digital Instruments (Nanoscope Multimode 3000) im dnamischen Mode (tapping mode) mit Phasendetektion statt. Seit Ende 1997 steht für die rasterkraftmikroskopischen Oberflächenabbildungen das gleiche Gerät (mit Amplitudendetektion) hier im Institut zur Verfügung.

Für die Probenpräparation wurden wahlweise EHC-Testzellen oder normale Objektträger mit Deckgläschen verwendet, die aus der isotropen Phase mit kleinen Kühlraten (0.1K/min) auf Raumtemperatur gebracht und aufgebrochen wurden.

3.7. Verwendete Substanzen

In dieser Arbeit untersuchte Flüssigkristallsysteme bilden zu einem großen Teil Verbindungen der in der Gruppe um Prof. K. Praefcke entwickelten Substanzklasse diskotischer Multiine [3]. Während die meisten diskotischen Flüssigkristallverbindungen zur Ausbildung kolumnarer Phasen mit oft sehr hohen Klärtemperaturen neigen und diskotisch nematische Phasen nur ober- oder unterhalb von ihnen beobachtet wurden, zeichnen sich viele Multiinstrukturen dadurch aus, daß ihre Homologen eine direkte Phasensequenz *kristallin-diskotisch nematisch-isotrop* mit moderaten Klärtemperaturen aufweisen. Darüber hinaus besitzen insbesondere die symmetrischen Hexaine, die reine, hoch ungesättigte Kohlenwasserstoffe darstellen, keine resultierenden Dipolmomente, weshalb diese Verbindungen für die Untersuchung physikalischer Eigenschaften der diskotisch nematischen Phase besonders geeignet erschienen. Da die Schmelzpunkte aller diskotisch nematischen Verbindungen oberhalb der Raumtemperatur liegen, besteht nach wie vor ein hohes Interesse an der Entwicklung eines diskotisch nematischen Raumtemperaturflüssigkristalls. Die meisten der hier untersuchten diskotisch nematischen Multiine wurden von Herrn Dr. A. Ranft und Frau M. Wolff im Arbeitskreis synthetisiert.

Mit der Synthese chiraler Pentain-Verbindungen standen diskotisch cholesterische Flüssigkristalle mit moderaten Klärtemperaturen zur Verfügung, mit denen erstmals systematische Untersuchungen zur Helixstruktur der N_D^{*}-Phase durchgeführt wurden [210,211]. Seitdem sind durch die Synthesearbeiten von Michael Langner und Guido Pahl (AK Praefcke) [212,213] eine große Zahl weiterer chiraler Multiin-Verbindungen entstanden, von denen einige hier für die Untersuchungen an der diskotisch cholesterischen Phase zum Einsatz kamen. Erste chirale Pentain-Verbindungen enantiomerer Molekülstruktur wurden in Kooperation mit Christopher Booth im Arbeitskreis synthetisiert und untersucht [214]. Eine bemerkenswerte Klasse chiraler diskotischer Verbindungen sind die von Colin Nuckolls im Arbeitskreis von Prof. Thomas Katz an der Columbia Universität in New York synthetisierten und mit ihm zusammen in unserem Arbeitskreis untersuchten Hexahelicenderivate. Vor allem ihre topologische Chiralität und die Verfügbarkeit beider Enantiomere für alle Verbindungen sorgen für ein großes Interesse an diesen Substanzen hinsichtlich ihrer Eigenschaften als chirale Dotierstoffe in der diskotisch nematischen Phase. Weitere in dieser Arbeit verwendete diskotische Verbindungen, die ebenfalls im Arbeitskreis synthetisiert wurden, sind nematische und kolumnare Truxene (von Sandrin Forget), Triphenylene (von Detlef Lötzsch) und Zellobiosederivate.

Für Mischungsexperimente und vergleichende Untersuchungen, insbesondere zum Verdrillungsvermögen chiraler Verbindungen diskotischer und kalamitischer Molekülstruktur, standen einerseits zu den Hexainen analoge, kalamitisch nematische Diinverbindungen (sog. Doppeltolane) und einige kommerziell erhältliche kalamitisch nematische und cholesterische Verbindungen zur Verfügung.

Zwitter-Verbindungen, die sowohl einen diskotischen als auch einen kalamitischen Molekülteil enthalten, sind von Antje Kurzborski (AK Scherowsky) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Die Untersuchungen an der bläulichen Phase bananenförmiger Flüssigkristalle ermöglichten die in diesem Arbeitskreis von Detlef Lötzsch durchgeführten Synthesen.

3.7.1. Diskotische Verbindungen

Die radialen Multiine bilden inzwischen eine größere Gruppe diskotisch nematischer und diskotisch cholesterischer Flüssigkristalle. Durch ihre im Vergleich zu anderen diskotischen Mesogenen oft sehr niedrigen Klärtemperaturen und symmetrischen Molekülstrukturen sind sie begehrte Modellverbindungen für physikalische Untersuchungen an der diskotisch nematischen Phase geworden. Aus diesem Grund geben die folgenden Tabellen eine Übersicht bislang hergestellter diskotisch nematischer und cholesterischer Multiine. Die im Labor verwendeten Abkürzungen kennzeichnen Verbindungen, die für Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden.

Achirale Hexaine:

Hexakis((4-alkylphenyl)ethinyl)benzole /-naphtole





A) R: Κ $T/^{\circ}C$ $T/^{\circ}C$ Abk.: ND Iso Lit.: C₅H₁₁ 170 185 [215,216] • • • C₆H₁₃ [215,217] 124 143 **B6** • • • C_7H_{15} 132 [217] 114 **B7** • • • [215,216,3] C_8H_{17} 80 96 **B8** • • • [7] $C_{9}H_{19}$ 59 82 **B9** • • • 250 OC_5H_{11} 205 [215] • • ٠ OC_7H_{15} [215,216] 108 193 • • •

B)

											-
R:	Κ	T/°C	ND	T/°C	D _r	T/°C	D _h	T/°C	Iso	Lit.:	Abk.:
C ₅ H ₁₁	•	121	-		•	157	•	260	•	[215,218]	
C ₆ H ₁₃	•	70	•	98	•	134	•	245	•	"	
C ₇ H ₁₅	•	50	•	95	•	159	•	230	•	"	
C ₈ H ₁₆	•	60	•	113	•	137	•	200	•	"	
C ₉ H ₁₉	•	68	•	110	-		-		•	"	N9
OC_5H_{11}	•	144	•	250	-		-		•	"	

Achirale Pentaine:

Alkyloxy(pentakis-4-alkylphenylethinyl)benzole (C) und α, ϖ -bis[penta(4-pentylphenylethinyl)phenoxy]alkane (D)



C)								
X:	R:	K	T/°C	ND	T/°C	Iso	Lit.:	Abk.:
C ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₉	•	86	•	110	•	[219,220]	
OC ₁₁ H ₂₃	C ₅ H ₁₁	•	75	•	101	•	[212]	La0
C ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₈ - CH=CH ₂	•	76	•	101	٠	[221]	
C ₇ H ₁₅	CH ₃	•	48	•	(15)	•	[222]	
0 R,S	C ₄ H ₉	•	114	•	121	•	[210]	B4C5 ^{rac}

\mathbf{D}	
1 1 1	
~ /	

D		17	T /0 C		TT /0 C	T	. •.	1
R:	m:	K	1/°C	N_{D}	1/°C	Iso	Lit.:	Abk.:
C ₅ H ₁₁	8	•	127	•	128	•	[223]	
C ₅ H ₁₁	9	•	131	•	(113)	•	"	
C ₅ H ₁₁	10	•	130	•	154	•	"	
C ₅ H ₁₁	11	•	118	•	141	•	"	
C ₅ H ₁₁	12	•	121	•	155	•	"	
C ₆ H ₁₃	12	•	91	•	107	•	[210]	B6 ₂ C ₁₂

Chirale Pentaine:

Alkyloxy(pentakis-4-alkylphenyl(bzw.-naphtyl-)ethinyl)benzole





E)								
X:	R:	Κ	T/°C	N_D^{st}	T/°C	Iso	Lit.:	Abk.:
0,	C ₄ H ₉	•	118	•	(117)	•	[211]	B4C ₅ *
0,	C ₆ H ₁₃	•	78		(36)	٠	"	B6C ₅ *
o	C ₅ H ₁₁	•	77,8	•	98,4	•	[224]	La114
OC ₁₆ H ₃₃	o		Tg=-36	•	23,4	•	"	La145
			0.5.5		100.0			
OC ₁₆ H ₃₃	0,	•	87,7	•	100,3	٠	"	La95
OC ₁₁ H ₂₃	0,	•	134,6			•	[212]	
OC ₁₃ H ₂₇	0,	-		•	48,4	٠	"	
OC ₁₃ H ₂₇	ot	•	-47,0	•	38,7	•	"	
OC ₁₃ H ₂₇	0~~~~	•	28,3	•	98,9	•	"	
OC ₁₆ H ₃₃	0~~~~~		Isot	rop fl	üssig		[214]	CJBB16
OC ₁₆ H ₃₃	ol		Isot	rop fl	üssig		"	CJBB17

F)

X:	R:	Κ	T/°C	N_D^*	T/°C	Iso	Lit.:	Abk.:
OC ₁₆ H ₃₃	0,	•	134,4	٠	221,2	•	[213]	Pa29
OC ₁₆ H ₃₃	o	•	55	•	155,8	•	"	

Zellobiosederivate:

Perlauroylzellobiose und Zellobiose oktaalkanoate



Abk.:	Lit.:	Iso	T/°C	D _h	T/°C	Κ	R':	R:
V205	[225]	•	93	•	74	•	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₁ H ₂₃
Z*8n10	[226]	٠	83	٠	43	•	R	COC ₉ H ₁₉
Z*8n11	"	٠	89	٠	40	•	R	COC ₁₀ H ₂₁
Z*8n12	"	•	81	•	49	•	R	COC ₁₁ H ₂₃

Triphenylenderivate:

Truxenderivat:



Tripenylhexaalkoxybenzoate



T6B8 (K 152°C D_r 168°C N_D 224°C Iso)

[16]



DLT1 (K 161°C D_h 213°C N_D* 217.5°C BP_DI 220°C Iso)

Hexanonyloxytruxen





 $\textbf{SFX0} \ (K \ 68^{\circ}\text{C N}_{\text{D}} \ 85^{\circ}\text{C D}_{\text{r}} \ 138^{\circ}\text{C D}_{\text{h}} \ 280^{\circ}\text{C Iso}) \qquad [227]$

Helicene:



(+)- und (-)-BOA (D 85°C Iso) [228]



(+)- und (-)-**TBOB** (D 185°C Iso)



(+)- und (-)-C12BQ (D 211°C Iso) [131]

3.7.2. Kalamitische Verbindungen



Helixinversions-Verbindung **DL6** (K { $126^{\circ}C S_A$ } 130^{\circ}C Iso) [230]



n=2, 20% / n=3, 54% / n=4, 26%

Raumtemperaturmischung ZLI1275 (N 83,5°C Iso)

[231]



Raumtemperaturmischung ZLI1132 (N 70°C Iso) [232]



Doppeltolane: n= 8, C8 (K 59,0°C N 86,0°C) [210] n=10, C10 (K 58,2°C N 77,8°C)

Seitengruppen Polysiloxane:



C4739L (T_g=55°C, N^{*} 186°C BP 187°C Iso) **C4770L** (T_g=56°C, N^{*} 208 Iso)

Durch die Anteile der Biphenyl (n) und Cholesterinseitengruppen (m) lassen sich zyklische Siloxanoligomere mit cholesterischen Phasen unterschiedlich starker Verdrillung erhalten, in denen auch Blaue Phasen auftreten können [233,234]. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen standen keine niedermolekularen, kalamitisch cholesterischen Flüssigkristalle mit Blauen Phasen zur Verfügung, die sich in den Glaszustand überführen ließen. Da die Siloxansysteme statt auszukristallisieren stabile Glaszustände ausbilden, wurden sie als kalamitische Referenzverbindungen für vergleichenden Untersuchungen zu den Oberflächen glasartig erstarrter Flüssigkristalle kalamitischer und diskotischer Verbindungen eingesetzt.

3.7.3. Exotische Verbindungen

Hybridverbindungen:



AK161 (Isotrop flüssig bei RT)

Experimentelles



AK165 (K 94°C {N* 76°C BPI 78°C} Iso)

Bananen-Verbindungen:

1,3-Phenyl-bis[4-(4-alkyloxyphenylimino-methyl)benzoate



Bnq (n=6-10,12,14,16)



B7qMe*(S) und -(R)

n:	B4	T/°C	B3	T/°C	B2	T/°C	B1	T/°C	Iso	Abk.:
6	•	157	•	171	-		•	173	•	B6q
7	•	156	•	165	•	173	-		•	B7q
8	•	156	•	161	•	174	-		•	B8q
9	•	152	•	155	•	173	-		•	B9q
10	•	151	•	153	•	172	-		•	B10q
12	•	148	-		•	171	-		•	B12q
14	•	145	-		•	169	-		•	B14q
16	•	143	_		•	167	-		•	B16q

4. Ergebnisse

Einen wichtigen Teil der Arbeit nehmen die experimentellen untersuchungen diskotisch nematischer und diskotisch cholesterischer Flüssigkristalle ein. Zunächst werden die Eindrücke polarisationsmikroskopischer Beobachtungen vorgestellt. Des weiteren wird über die Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften und über das elektrooptische sowie viskoelastische Verhalten der diskotisch nematischen Phase berichtet. Anschließen wird in diesem Teil der Arbeit auf die Resultate umfangreicher Untersuchungen zur Helixstruktur in diskotisch cholesterischen Phasen eingegangen, der sich ein weiteres Kapitel über die hier entdeckten diskotischen Blauen Phasen anschließt..

4.1. Polarisationsmikroskopie / Konoskopie

Die im Polarisationsmikroskop beobachteten Texturen der nematischen (N_D) , cholesterischen (N_D^*) und der Blauen Phasen (BP_DI, BP_DII, BP_DII) scheibenförmiger (diskotischer) Verbindungen sind denen der entsprechenden Phasen stäbchenförmiger (kalamitischer) Moleküle sehr ähnlich.

Bislang ist kein Verfahren der Grenzflächenbehandlung bekannt, mit dem sich reproduzierbar eine homogen planare Orientierung des diskotisch nematischen Flüssigkristalls erreichen läßt. Wird beispielsweise ein kalamitisch nematischer Flüssigkristall zwischen parallel geriebene Glasflächen gebracht, bildet sich in der Regel eine homogen planare Textur aus, d.h. der Direktor ist einheitlich parallel zur Grenzfläche in Reibrichtung orientiert. Im Polarisationsmikroskop sieht man in Abhängigkeit von der Azimutorientierung homogene Doppelbrechung; diese verschwindet, wenn die optische Achse des Flüssigkristalls parallel oder senkrecht zum Polarisator ausgerichtet ist. Im konoskopischen Strahlengang wird bei monochromatischer Beleuchtung das Interferenzbild einer mit der optischen Achse senkrecht zur Blickrichtung orientierten uniaxialen Indikatrix beobachtet (Abb. 49a).

Werden die so behandelten Glassubstrate jedoch einem diskotisch nematischen Flüssigkristall angeboten, orientiert er sich spontan homöotrop, die optische Achse steht dann senkrecht zur Substratfläche und der Flüssigkristall erscheint in jeder beliebigen Azimutorientierung optisch isotrop. Im konoskopischen Strahlengang wird das Interferenzbild einer mit der optischen Achse parallel zur Blickrichtung orientierten uniaxialen Indikatrix beobachtet (Abb. 49b).



Abb. 49 Konoskopische Interferenzbilder einer einheitlich planar orientierten kalamitisch nematischen Phase (a) (ZLI1132, 10μm, Reibrichtung entlang ca. vier Uhr) und einer homöotrop orientierten diskotisch nematischen Phase (b) (La0/B9 1:1, 10μm) zwischen parallel geriebenen Grenzflächen (Objektiv: x125, Öl, n.a.=1,30).

Der optische Charakter der homöotrop orientierten nematischen Phase läßt sich entsprechend der Abbildung 44 leicht durch Beobachtung des zentralen Isogyrenkreuzes bei Überlagerung mit dem λ -Kompensator in weißem Licht nachweisen. Fällt die Doppelbrechung im ersten und im dritten Quadranten, ist die Phase optisch positiv ($\Delta n > 0$, Abb. 50a), nimmt sie zu, ist sie optisch negativ ($\Delta n < 0$, Abb. 50b).



Abb. 50 Konoskopische Interferenzfigur der Isogyrenzentren in weißem Licht mit λ-Kompensator (Objektiv: xL32, n.a.=0.40).
a) Homöotrop orientierte N-Phase des ZLI1132 (Δn > 0).

b) Homöotrop orientierte N_D-Phase des **B9** ($\Delta n < 0$).

Im Fall von dielektrisch negativen Materialien ($\Delta \epsilon < 0$) kann eine planare Orientierung der N_D-Phase durch Anlegen eines externen elektrischen Wechselfeldes erreicht werden, dessen Spannung oberhalb der DAP-Schwelle liegt und dessen Frequenz so gewählt wird, daß keine Relaxationsprozesse im Flüssigkristall auftreten. Bei unbehandelten Grenzflächen wird dann eine für die nematische Phase typische Schlierentextur mit +1 und -1 Defekten beobachtet, die durch die "Auslöschungsschlieren" miteinander verbunden sind (Abb. 51). Im Falle geriebener Grenzflächen wird unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine homogen planare Textur beobachtet.



Abb. 51 Nematische Schlierentextur mit (+1,-1)-Defektpaaren der diskotischen Verbindung **B6₂C₁₂** (T=103°C, 25μm E.H.C, 6V_{amp}, 1kHz.)

4.2. Viskoelastische Eigenschaften diskotisch nematischer Flüssigkristalle

Während an kalamitisch nematischen Flüssigkristallen umfangreiche experimentelle Untersuchungen zum Verständnis der elastischen Konstanten im Rahmen der Elastizitätstheorie durchgeführt wurden, sind diesbezüglich bisher nur wenig Untersuchungen an der nematischen Phase diskotischer Moleküle bekannt geworden. Insbesondere die experimentelle Ermittelung absoluter Werte aller drei Elastizitätsmoduln diskotisch nematischer Flüssigkristalle steht bislang noch aus. In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente durchgeführt, deren Resultate eine Vorstellung von den Verhältnissen der elastischen Konstanten untereinander vermitteln sollen.

Da an den hier untersuchten diskotisch nematischen Flüssigkristallen bei schneller Abkühlung häufig eine Konservierung der Textur in einen glasartigen Zustand beobachtet wurde, erschienen neben den polarisationsmikroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen Viskositätsmessungen eine geeignete Methode, um diesen Übergang genauer zu studieren. Davon abgesehen, daß sich die exakte Bestimmung der Viskositätskoeffizienten im einzelnen schwierig gestaltet und in der Regel große Substanzmengen erfordert [235], sind für diskotisch nematische Flüssigkristalle hierzu praktisch keine experimentellen untersuchungen bekannt geworden. Diesbezüglich durchgeführte Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf die temperaturabhängige Bestimmung einer

effektiven Rotationsviskosität, welche durch Schaltzeitmessungen mit der Kapazitätsmethode zugänglich ist, die auch zur Bestimmung der elastischen Koeffizienten verwendet wurde.

4.2.1. Effektive Rotationsviskosität

Durch Schaltzeitmessungen sollte insbesondere überprüft werden, ob im Bereich des glasartigen Erstarrens der diskotisch nematischen Phase eine merkliche Abweichung vom Arrheniusverhalten für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Rotationsviskosität auftritt.

Die Ermittlung der Viskositätswerte erforderte neben den Schaltzeiten die Bestimmung der dielektrischen Anisotropie, der kritischen Schwellspannung und der elastischen Biegekonstante K₃, die ebenfalls mit der Kapazitätsmethode durchgeführt wurde. Dabei wird die Dynamik der Biegedeformation beim Einschaltvorgang in der DAP-Anordnung durch die zeitliche Änderung der Kapazität beobachtet. Für die Relaxationszeit τ_{rise} und die Rotationsviskosität gilt dabei der Zusammenhang in Gleichung 60, die eine Funktion der Schaltspannung darstellt.

Durch den linearen Zusammenhang der gemessenen Schaltzeiten τ_{rise} und der auf die Schwelle reduzierten Schaltspannungen $U_{red} = U_c^2 / (U^2 - U_c^2)$ wurde bei bekannter Zelldicke d und jeweils konstanter Temperatur aus der Steigung $\Delta \tau_{rise} / \Delta U_{red} = d^2 \gamma_1^{eff} / (\pi^2 K_3)$ mit den Werten für die elastische Biegekonstante K₃ die effektive Rotationsviskosität γ_1^{eff} bestimmt (Abb. 35b).

Die Durchführung der Messungen im Bereich des Glasübergangs setzt eine ausreichend stark gehinderte Kristallisation des Materials voraus, so daß die Deformation der nematischen Phase bis Dicht an den Glaspunkt bzw. aus dem Glaszustand heraus in den Bereich der fluiden Phase verfolgt werden kann. Unter allen zum Zeitpunkt der Untersuchungen verfügbaren N_D-Reinsubstanzen besitzt die diskotisch nematische Twin-Pentain Verbindung **B6₂C₁₂** die günstigsten Glasbildungseigenschaften. Die Werte der dielektrischen Konstanten ε_{\perp} und ε_{\parallel} , der Schwellspannung U_c, der elastischen Biegekonstante K₃ sowie der Schaltzeiten τ_{rise} konnten bis ca. 20K unterhalb der Schmelztemperatur in die monotrope N_D-Phase hinein verfolgt werden, bis die Substanz auskristallisierte (Abb. 53a,b,c,d). Die hohen Viskositäten bei niedrigen Temperaturen verhinderten eine Reorientierung des Flüssigkristalls in die homöotrope Ausrichtung. Um erneut eine einheitliche Ausgangsorientierung zu erhalten, wurde vor jeder Messung über die Klärtemperatur erwärmt und anschließend mit Kühlraten von 30-50K/min auf die Messtemperatur abgekühlt.

Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Rotationsviskosität folgt im Bereich der enantiotropen N_D-Phase gut dem Arrhenius-Gesetz. Mit abnehmender Temperatur wird eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten beobachtet. Im Temperaturbereich der 10-20K unterkühlten N_D-Phase läßt sich die Viskosität mit einer VFT-Abhängigkeit beschreiben. Die Extrapolation der angepaßten VFT-Gleichung auf eine Viskosität von $\ln(\gamma_1^{eff})=29,93$ liefert eine Verglasungstemperatur von $T_g = (28\pm5)^{\circ}C$ (Abb. 53e). Um die Kristallisation der N_D-Phase noch stärker zu unterdrücken, wurde mit der Kontaktmethode, nach Mischungen zweier diskotisch nematischer Verbindungen gesucht, die bei moderaten Abkühlraten in der Kontaktzone eine Verglasung aufweisen. Dabei

stellte sich das Mischungssystem zwischen dem Hexain **B7** und dem Twin-Pentain $B6_2C_{12}$ als geeignet heraus. In dem Phasendiagramm läßt sich erkennen, daß bei einer Zusammensetzung von etwa 70Gew% $B6_2C_{12}$ die N_D-Phase am stärksten unterkühlt werden kann (Abb. 52).



Abb. 52 Phasendiagramm zwischen B62C12 und B7 (Heiz-/ Kühlrate: 10K/min)

Die Temperaturabhängigkeiten für $\Delta \epsilon$, Uc und K₃ ließen sich in dieser Mischung (69,3Gew%) bis in den Bereich hoher Viskositäten verfolgen (Abb. 54a,b,c,d). Überraschenderweise weichen Schwellspannung bzw. die elastische Biegekonstante bei etwa 50K oberhalb der Glasumwandlung vom normalen Temperaturverhalten zu größeren Werten hin ab (Abb. 54 c,d). Über ähnliche Beobachtungen im Falle kalamitisch nematischer Glasbildner wird von Christine Selbmann berichtet [236].

Beim Glasübergang ändern sich praktisch alle Reaktionen der Substanz auf äußere Störungen in komplexer, oft unvorhersehbarer Weise. Untersuchungen dynamischer Prozesse hochpolymerer Verbindungen ergaben für bestimmte Relaxationsfrequenzen im Bereich der Glasbildung ein plötzlich auftretendes, kautschukelastisches Verhalten [171]. Eventuell führen die Potentialbarrieren für molekulare Bewegungsvorgänge während der Verglasung dazu, daß energiereiche Deformationen in energieärmere Zwischenzustände relaxieren können. Bei hohen Temperaturen im Bereich der *diskotisch nematisch-isotrop* Phasenumwandlung weicht die Viskosität zu kleineren Werten hin ab, was im Falle kalamitischer Flüssigkristalle auf die starke Verringerung des Ordnungsgrades zurückgeführt wurde [237]. Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Rotationsviskosität folgt in der fluiden N_D-Phase dem Arrhenius-Gesetz, weicht im Bereich tiefer Temperaturen davon ab, bei denen sie durch ein VFT-Verhalten beschrieben werden kann. Die Extrapolation der angepaßten VFT-Kurve auf die Viskosität von 10^{13} Pa·s liefert eine Glasumwandlungstemperatur von $T_g=(17\pm2)^{\circ}$ C.

Ergebnisse



Abb. 53 Temperaturabhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten (a), der dielektrischen Anisotropie (b), der Schwellspannung (c), der elastischen Biegekonstante (d) und der effektiven Rotationsviskosität (e) für die nematische Phase des B6₂C₁₂ (T_{NI}=107°C), bestimmt über die Kapazitätsmethode in 10µm EHC-Zellen.



Abb. 54 Temperaturabhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten (a), der dielektrischen Anisotropie (b), der Schwellspannung (c), der elastischen Biegekonstante (d) und der effektiven Rotationsviskosität (e) für die nematische Phase einer Mischung aus 69,3Gew% B6₂C₁₂ in B7 (T_{NI}=110°C), bestimmt über die Kapazitätsmethode in 10µm EHC-Zellen.

In beiden Systemen wurde für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eine Abweichung vom normalen Arrheniusverhalten bei tiefen Temperaturen der unterkühlten N_D-Phase beobachtet, die sich gut mit der VFT-Abhängigkeit beschreiben läßt. Die daraus ermittelten Glastemperaturen sind den optisch und kalorimetrisch (DSC) bestimmten Werten für T_g in der Tabelle 4 gegenübergestellt.

Tab. 4 Vergleich der Glasübergangstemperaturen, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden. In der DSC wird T_g durch die Extrapolation der Glasstufentangente auf die verlängerte Basislinie erhalten. In der VFT-Gleichung entspricht T_g der auf eine Viskosität von 10¹³ Pa·s extrapolierten Temperatur. Optisch entspricht T_g der Temperatur, bei der Veränderungen der Doppelbrechung im schockgefrohrenen Material unter mechanischer Belastung während des Aufheizens sichtbar werden (vgl. Kapitel 4.2.3.)

		T_g/C	
Material	optisch	VFT-Fit	DSC
B6 ₂ C ₁₂	48 ± 5	28 ± 5	25
69,3Gew% B6₂C₁₂ / B7	38 ± 5	17 ± 2	14

Die Glastemperaturen aus dem VFT-Fit liegen dicht oberhalb der T_g -Werte, die sich aus den DSC-Messungen ergaben. Da mit steigenden Kühlraten Strukturrelaxationen in der Mesophase zunehmend unterdrückt werden, verschiebt sich der Glasübergang bei den schockgefrorenen Proben, deren Umwandlungen optisch bestimmt wurden, zu höheren Temperaturen.

4.2.2. Elastische Konstanten für Biegung und Spreizung

Über die Kapazitätsmethode wurden die elastischen Konstanten für Biegung (K_3) und Spreizung (K_1) in der N_D-Phase des reinen **La0** und **B9** bestimmt. Zusammen mit früheren Messungen und den in Kapitel 4.5.3 vorgestellten Ergebnissen zur Bestimmung der elastischen Verdrillungskonstante (K_2) ergaben sich die vollständigen Sätze der elastischen Koeffizienten für vier unterschiedliche diskotisch nematische Multiinverbindungen (vgl. Abb. 76).

Wie im experimentellen Teil (Kap. 3.2.2) besprochen, müssen zur Ermittlung der elastischen Konstanten K₁ und K₂ zunächst die Anisotropien $\Delta \epsilon$ der Dielektrizitätskonstanten (DK), die Schwellspannungen U_c und die zugehörigen Kapazitäten C_c bestimmt werden. In Abbildung 55a ist die Temperaturabhängigkeit der DK dargestellt. In der isotropen Phase nimmt sie mit steigender Temperatur ab, was auf eine Verringerung der Dispersionswechselwirkungen durch zunehmende thermische Bewegung und eine abnehmende Dichte zurückgeführt werden kann. Entlang der optischen Achse besitzt die N_D-Phase eine geringere DK (ϵ_{II}) als senkrecht dazu (ϵ_{\perp}). Die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{II} - \epsilon_{\perp}$) ist für beide Verbindungen negativ, und ihr Betrag ist beim **B9** größer als beim **La0** (Abb. 55c). Die gestörte Scheibensymmetrie des **La0** könnte gegenüber dem **B9** zur Verringerung des nematischen Ordnungsgrades führen, was sich auf eine Verringerung von $|\Delta\epsilon|$ auswirken würde, die höhere Schwellspannungen für die N_D-Phase des **La0** sprechen auch für eine größere Steifheit bezüglich der Biegedeformation gegenüber der des **B9** (Abb. 55d).



Abb. 55 Temperaturabhängigkeiten der dielektrischen Konstanten des nematischen Hexains B9 (a) und des nematischen Pentains La0 (b), sowie der dielektrischen Anisotropien (c), Schwellspannungen (d) und der daraus ermittelten elastischen Biegekonstanten (e) bzw. den Verhältnissen von Biege- und Spreizkonstante (f) (10µm EHC, PI, 10kHz).

Die elastischen Konstanten der Biegedeformation (K_1) weisen Werte einiger Pikonewton auf und sind damit von der Größenordnung elastischer Konstanten kalamitisch nematischer Phasen (Abb. 55e). Frühere Untersuchungen an kalamitischen Systemen bestätigten den theoretischen Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und der Relation der elastischen Konstanten zueinander. Dabei wurde eine Proportionalität zwischen dem Länge-Durchmesser Verhältnis L / D und dem Quotient K_3 / K_1 vergleichbarer Verbindungen (z.B. Homologe) festgestellt [238,239]. Demnach sollten sich für die nematische Phase K_3 / K_1 -Werte größer eins im Falle stäbchenförmiger Verbindungen und kleiner eins im Falle scheibenförmiger Verbindungen ergeben. Die aus den dielektrischen Kennlinien erhaltenen K_3 / K_1 -Werte für die N_D-Phasen des **B9** und **La0** entsprechen diesen Erwartungen (Abb. 55f). Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zu den drei elastischen Konstanten der N_D-Phase befindet sich im Kapitel 4.5.3.

4.2.3. Glasübergang

Eine Reihe der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wie beispielsweise mit der dynamischen Kraftfeldmikroskopie, der Kossel-Methode oder der Holographie-Experimente mit flüssigkristallinen Materialien, setzen genügend hohe Viskosität voraus, die etwa bei Annäherung an den Glaszustand auftritt. Weil niedermolekulare kalamitische Flüssigkristalle im allgemeinen nur geringe Glasbildungstendenzen besitzen, wie sich anhand der kleinen Werte des Huby-Parameters ablesen läßt, der üblicherweise zur Charakterisierung der Glasbildungstendenz herangezogen wird [170], wurden bislang hierfür wegen der hohen Glasbildungstendenz fast ausschließlich oligo- oder polymere kalamitische Flüssigkristalle eingesetzt. In jüngster Zeit hat aber auch der von einigen niedermolekularen Flüssigkristallsystemen ausgebildete Glaszustand insbesondere zur Konservierung helikaler Molekülanordnungen - ähnlich wie auch in Cano-Proben photopolymerisierter Gele [240] und Blauer Phasen in polymeren Netzwerken [241,242] - zunehmend an Bedeutung gewonnen, da hiermit die einfache Anwendung geeigneter Methoden zur Untersuchung der Molekülorientierung möglich wird.

Wie sich anhand einiger Arbeiten zum Glasübergang kolumnarer Phasen zeigte, weisen niedermolekulare diskotische Flüssigkristalle gegenüber den kalamitischen Systemen eine wesentlich höhere Tendenz zur Glasbildung auf [243]. Bislang sind nur wenige diskotische Flüssigkristallsysteme mit nematischen bzw. chiral-nematischen Phasen bekannt geworden, deren nähere Untersuchen ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist. Eine bedeutende Substanzklasse stellen die hier vorwiegend verwendeten radialen Multiin-Verbindungen dar, die bislang als einzige diskotische Verbindungen nematische Phasen bei moderaten Temperaturen ausbilden. Mit ihnen konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals der Glasübergang in diskotisch nematischen Flüssigkristallen beobachtet werden [244].

Um eine Übersicht auf mögliche Glaszustände der verfügbaren diskotisch nematischen Substanzen zu erhalten, wurden sie in den folgenden Experimenten auf ihr glasartiges Erstarren hin untersucht. Dazu wurden normale Objektträgerpräparate dieser Materialien verwendet, wie sie auch bei der Polarisationsmikroskopie benutzt werden. Während die nematische Phase (N_D) des Präparats im Heiztisch kontrolliert abkühlte, wurde ihre Textur durch das Polarisationsmikroskop betrachtet. Ein deutlichen Hinweis auf einen starken Anstieg der Viskosität lieferten dabei die in der N_D-Phase oft sehr ausgeprägten thermischen Fluktuationen, die sich als ein Rauschen oder Flimmern der Textur beobachtet lassen. Diese werden bei Annäherung an einen Glasübergang merklich langsamer und kommen direkt am Glasübergang vollständig zur Ruhe.

In der Regel reichen für die Reinsubstanzen die im Heiztisch auch bei Stickstoffkühlung verfügbaren Kühlraten (<110K/min) nicht aus, um den Glasübergang direkt beobachten zu können, ohne das Rekristallisation auftritt. Die dicht an die Rekristallisationstemperatur herangebrachte N_D - bzw. N_D^* -Phase wurde deshalb durch schnelles Öffnen des Heiztisches und Besprühen des Präparats mit Kältespray innerhalb eines Sekundenbruchteils schockgefrohren. Das gewöhnlich zur Fehlersuche in der Elektrotechnik verwendete Kältespray vermag die Probe auf ca. -40°C abzukühlen. Die niedrigste Schmelztemperatur der untersuchen diskotischen Flüssigkristalle liegt bei 59°C. Während des Schockfrierens lassen sich somit leicht Kühlraten von einigen 10³ K/min erreichen. Die Überführung des Flüssigkristalls in den Glaszustand hat stattgefunden, wenn seine polarisationsmikroskopische Textur auch nach dem Schockfrieren erhalten blieb. Einflüsse auf die Stabilität des in dem Bereich hoher Viskosität unterkühlten Flüssigkristalls ergeben sich insbesondere durch Probenvolumen und Vorgeschichte des Präparats. Je dicker eine Probe ist, desto wahrscheinlicher wird die Ausbildung eines Kristallkeims, der die Rekristallisation der gesamten Probe zur Folge hat.

Um einen Anhaltspunkt für die Glasübergangstemperatur zu erhalten, wurden während der kontrollierten Erwärmung des Präparats Luftbläschen beobachtet, die zufällig in dem Flüssigkristall mit eingeschlossenen waren. Gleichzeitig fand eine mechanische Beeinflussung der Probe statt, indem mit Hilfe einer Pinzette auf das Deckgläschen gedrückt wurde. Befindet sich der erstarrte Flüssigkristall im Temperaturbereich des Glasübergangs, verändern sich durch einsetzende Erweichung die Ränder des Luftbläschens unter der Belastung des Materials. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen, die einen Hinweis auf die Haltbarkeit der Gläser und auf den Temperaturbereich des Glaspunktes liefern, sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Über die Reinsubstanzen hinaus sind auch diskotisch cholesterische und diskotisch nematische Mischungen auf diese Weise untersucht worden.

Ergebnisse

Tab. 5Polarisationsmikroskopisch bestimmte Glasübergangs- und Schmelztemperaturen durch
kontrollierte Erwärmung schockgefrohrener Mikroskoppräparate ausgewählter ND-
Verbindungen sowie diskotisch nematischer und diskotisch cholesterischer Mischungen.

Substanz	T _{g,opt.} /°C	T _m /°C	Haltbarkeit bei RT
B6	-	118.0	
B7	-	96.5	
B8	~65	78.0	Minuten
B9	45	59 (66)	Monate
B11	-	58.2	
B6 ₂ C ₁₂	48	92.0	Monate
B6C10	~46	53.0	Sekunden
B4C5rac	?	114.0	Sekunden
N9	_	44.1	
SFX0	50	67.4	Tage
69,3Gew% B6₂C₁₂/B7	38	83.0	Monate
17Gew% Z*8n11/B9	45	59.0	Monate
16Gew% V205/B9	45	56.0	Monate

4.3. Speichereffekte in diskotisch nematischen Gläsern

Mit der Möglichkeit, immer größere Datenmengen auf immer kleinere Datenträger abzulegen, läßt sich viel Geld verdienen. Neue Methoden und neue Materialien für die optische Datenspeicherung sind von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse. Das optische Abrufen und mittlerweile auch das optische Speichern digitaler Daten gehört mit der Musik-CD und der CD-ROM inzwischen zur alltäglichen Erfahrung. Derzeit vermag man 650 Megabyte auf einer Scheibe in Form von Vertiefungen, sogenannten Pits, einzuschreiben. Durch effektivere Algorithmen zur Datenkompression und einer Verbesserung der technischen Grundvoraussetzungen, beispielsweise der Einführung kurzwelliger Laser und Mehrschichtsysteme, wird sich die Speicherkapazität nach der Jahrhundertwende sukzessiv auf ca. 20 Gigabyte pro CD steigern lassen.

Um jedoch Größenordnungen mehr Informationen auf einem Medium vergleichbarer Ausdehnung unterzubringen, ist gegenüber der zweidimensionalen, digitalen Speichermethode ein grundsätzlich neuer Ansatz erforderlich. Einer ist die von dem ungarisch-britischen Elektroingenieur Dennis Gabor bereits 1948 entwickelte Methode der Holographie [245]. Die hohe Speicherdichte ist das Resultat einer räumlichen Aufzeichnung, bei der zweidimensionale Bitmuster nacheinander einem Kristall eingeprägt werden; beim Auslesen erfaßt man ganze Speicherbereiche auf einmal und erreicht so hohe Datenraten. Dabei entspricht jedem Datensatz ein über das gesamte Medium verteiltes Interferenzmuster zweier Laserstrahlen. Zum permanenten Speichern kann man photographische Schichten oder lichtempfindliche transparente Materialien verwenden. Die lichtinduzierte Änderung der Brechkraft photorefraktiver Kristalle [246], z.B. dotiertes Lithiumniobat (LiNbO₃), sowie des Absorptionskoeffizienten photochromer organischer Materialien und farbstoffdotierter

Polymere sind günstige Eigenschaften für die reversible optische Datenspeicherung [247]. Kürzlich berichtete eine Gruppe vom Caltech (California Institute of Technology) über experimentelle Ergebnisse an 100µm dicken, holographischen 3D Disketten auf der Basis eines kommerziell erhältlichen Photopolymers (DuPont HRF-150), mit denen sie eine Speicherdichte von 10,6 Bits/µm² nachweisen konnten [248]. Herkömmliche CD's haben eine beschreibare Fläche von etwa 90cm² (9·10¹¹µm²). Irgendwann wird es also die Terabyte CD-ROM geben. Eine unvorstellbar große Speicherkapazität, alle Filme einer durchschnittlichen Videothek könnten damit auf einer handlichen CD Sammlung untergebracht werden.

Die hohe Doppelbrechung flüssigkristalliner Materialien ist vielversprechend, um durch eine lokale Änderungen der molekularen Vorzugsorientierung oder des Ordnungsgrades eine ausgeprägte, räumliche Modulation der Brechkraft zu erzeugen. Damit die Hologramme über längere Zeit erhalten bleiben, müssen die Speichermaterialien sich in den Zustand glasartiger Konsistenz überführen lassen. Die meisten der in den letzten Jahren intensiv untersuchten, kalamitischen mesogenen Speichermedien waren daher flüssigkristalline Seitengruppenpolymere [249,250,251]. Besonders starke optische Speichereffekte wurden beobachtet, wenn die Beleuchtung zur Konformationsänderung der mesogenen Gruppen führte, z.B. der Lichtinduzierten cis-trans Isomerisierung von Azobenzolen [252,253]. Durch photochemisch induzierte Phasenseparation [254] und Diffusionsprozesse [255] konnten auch in Polymer-dispergierten Flüssigkristallsystemen Hologramme reversibel gespeichert werden.

In jüngster Zeit wurden niedermolekulare Flüssigkristalle gefunden, die sich ebenfalls in den Glaszustand überführen lassen, insbesondere Demus et. al. konnten entsprechende kalamitisch nematische Verbindungen synthetisieren [256]. Darauf beruhende Systeme wurden unter anderem auch in diesem Arbeitskreis auf ihre Verwendung als holographische Speichermedien eingehend untersucht [257,258].

Seit kurzem ist bekannt, daß diskotische Verbindungen mit kolumnaren Mesophasen aufgrund ihrer vergleichsweisen hohen Viskosität günstige Voraussetzungen zum glasartigen Erstarren besitzen [259]. Eine hohe Tendenz zur Glasbildung zeigte sich ebenfalls bei den seit einiger Zeit im Arbeitskreis untersuchten diskotisch nematischen Multiinen. Durch geeignete Mischungen erhält man N_Doder N_D^{*}-Phasen mit starker Schmelzpunktdepression, die sich leicht in den Glaszustand überführen lassen [260,261]. Dies gab Anlaß zur Durchführung von Holographie-Experimenten, in denen erstmals diskotische Gläser zur Speicherung holographischer Gitter zum Einsatz kamen [262]. Die Untersuchungen hierzu wurden zusammen mit Jörg Contzen im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.

Für die Holographie-Experimente wurde den Substanzen 1Gew% des Antrachinon-Farbstoffes **D37** zugesetzt um die Absorption der Proben für die Wellenlänge des Schreiblasers (514nm) zu erhöhen und somit die räumlichen Modulationen von Brechkraft bzw. Absorptionskoeffizienten zu steigern, die sich durch die Laserinterferenzen ergeben. In Folge der Farbstoff-Dotierung wiesen die Verbin-

Ergebnisse

dungen **SFX0** und **B9** verstärkte Kristallisation auf, die eine Glasbildung verhinderte. Die Untersuchung holographischer Speichereffekte beschränkte sich somit auf das nematische Glas der diskotischen Zwillingsverbindung **B6**₂**C**₁₂. Die Substanz wurde in 10µm EHC Zellen (ITO, PI) gefüllt und einige Kelvin unterhalb der Klärtemperatur getempert, bis sich eine homöotrope Orientierung eingestellt hat. Das Einfrieren der Phase in den Glaszustand erfolgte durch Abschrecken der Zelle auf einem tiefkalten Aluminiumblock (vgl. Kapitel 3.3.)



Abb. 56 Ein im nematischen Glas von $B6_2C_{12}$ gespeichertes holographisches Gitter zwischen gekreuzten Linearpolarisatoren.

Entsprechend der Abbildung 46 in Kapitel 3.4.4. wurden die Gitter durch einen starken Ar-Laserstrahl erzeugt, der innerhalb der Probe mit sich selbst interferiert. Die periodische Modulation (Abb. 56) wurde störungsfrei durch Beugungsexperimente mit einem schwachen 2mW HeNe-Laser bei λ =633nm untersucht.

Die Perioden der induzierten Gitter betrugen zwischen 3 und 25µm. Abbildung 57a zeigt die Zeitabhängigkeit der Intensität des ersten Beugungsmaximums vom HeNe-Laser während die Probe mit dem Ar-Schreiblaser bei Raumtemperatur beleuchtet wird. Nach Einschalten des Schreiblasers entsteht in den ersten zehntelsekunden die Intensität des Beugungsmaximums mit der Zeitkonstanten τ_1 , bis eine Beugungseffizienz von $\eta \approx 0.5\%$ erreicht wird. Bei andauernder Schreibstahlintensität ist ein zweiter, um etwa zwei Größenordnungen langsamerer Prozeß zu erkennen, der mit der Zeitkonstanten τ_2 zu einer Maximierung der Beugungseffizienz (η_{max}) führt. Längere Belichtungszeiten, die über τ_2 hinausgehen, führen zu einem Verfall der induzierten Gitterstruktur (Abb. 57a).



Abb. 57 a) Zeitabhängigkeit der Beugungseffizienz für das erste Beugungsmaximum des HeNe-Lasers während die Probe (B6₂C₁₂/1Gew%D37, d=10µm) mit dem Interferenzbild des Ar-Laser (I=120 W/cm⁻²) bei Raumtemperatur belichtet wird. b) Maximale Beugungseffizienz in Abhängigkeit der Schreibstrahlintensität.

Die induzierte Gitterstruktur kann im wesentlichen auf einen thermooptischen Effekt zurückgeführt werden. Die Absorption des Laserlichts führt an den Stellen erhöhter Lichtintensität zu einer Erwärmung der Probe und somit zu einem periodischen Temperaturprofil innerhalb des Materials. Sobald die maximale Temperatur T_g erreicht, wird die Probe lokal vom glasartigen in den flüssigkristallinen Zustand aufgeschmolzen und es kann sowohl eine molekulare Umorientierung als auch eine aus dem Temperaturprofil resultierende Dichtemodulation erfolgen. Der schnellere Prozeß der Gittererzeugung mit τ_1 wird vermutlich durch die Dichtemodulation bei der Erwärmung verursacht, die eine sehr schnelle Änderung des Brechungsindex bewirkt. Der Prozeß mit τ_2 könnte von einer Reorientierung des Direktors her resultieren, die wegen der hohen Rotationsviskosität der untersuchten Verbindung (über eine Größenordnung höher als bei kalamitischen Systemen - siehe auch Kapitel 4.2.1.), nur langsam stattfinden kann.

Die Abnahme der Beugungseffizienz bei Belichtungszeiten über τ_2 hinaus kann durch thermische Diffusion entgegen des Temperaturprofils bei fortschreitender Erweichung der Probe im Interferenzbereich erklärt werden. Darüber hinaus trägt auch die Zersetzung der Verbindung bei hohen Temperaturen und Lichtintensitäten zum Zerfall der Gitterstruktur bei. Eine Abnahme von τ_1 , τ_2 und η_{max} wird ebenfalls beobachtet, wenn die mittlere Temperatur der gesamten Probe mittels eines Heiztisches erhöht wird.

Die Maximale Beugungseffizienz η_{max} in Abhängigkeit der Schreibstrahlintensität ist in Abbildung 57b dargestellt. Während der schnellere Prozeß unabhängig von der Schreibstrahlintensität immer stattfindet, setzt der langsamere Prozeß erst bei einer Schwellintensität von 50-60W/cm⁻² ein. Die höchsten Werte durchläuft η_{max} bei ca. 90W/cm⁻² und verringert sich dann linear mit

Ergebnisse

weiter steigender Schreibstrahlintensität. Wie in Abbildung 58 dargestellt, hängen die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 für die Gitterbildungsprozesse ebenfalls von der Schreibstrahlintensität ab.



Abb. 58 Einfluß der Schreibstrahlintensität auf die Zeitkonstanten für die Gitterbildungsprozesse bei Raumtemperatur ($\mathbf{B6_2C_{12}}/1$ Gew%**D37**, d=10µm).

Die Erhöhung der Schreibstrahlintensität verursacht ein schnelleres Aufheizen der Probe auf T_g , wodurch sich die Gitterbildung beschleunigt. Obwohl nach dem Ausschalten des Ar-Lasers die Beugungseffizienz wieder abnimmt, bleibt ein Teil der Gitterstruktur dauerhaft im Glas gespeichert (Abb. 59). Die Modulation klingt also nicht vollständig ab, sondern erreicht nach wenigen Sekunden einen konstanten Wert von $\eta \approx 0.5\%$. Ist der durch das Interferenzlicht erwärmte Bereich klein, kann die Wärme ausreichend schnell in die Umgebung abfließen damit der Einfluß auf den Flüssigkristall in dem Glaszustand erhalten bleibt. Die so gespeicherten Gitter zeigten eine ausgeprägte Langzeitstabilität. Auch nach mehreren Monaten, in denen die Probe bei Raumtemperatur gelagert wurde, konnten die eingeschriebenen Gitter ohne Änderung der Beugungseffizienz wieder ausgelesen werden. Ein Löschen der Gitter ist möglich, indem die Probe in den Temperaturbereich der nematischen Phase erwärmt wird. Entsprechend der Randanbindung stellt sich dann die ursprüngliche Orientierung der Mesophase ein. Durch erneutes Einfrieren in den Glaszustand kann das Material als holographisches Speichermedium wiederverwendet werden.


Abb. 59 Der Verlauf der Beugungseffizienz nach Abschalten des Ar-Lasers (120 W/cm⁻²) zeigt ein Speichereffekt von η =0.5%.

Die zur Erzeugung der Gitter erforderliche Lichtintensität beträgt 60 W/cm⁻². Ausführliche Untersuchung zur Gitterbildung, die offensichtlich in zwei Prozessen stattfindet und innerhalb weniger Sekunden erfolgt, bleibt weiterführenden Arbeiten vorbehalten

Durch die hier erzielten Resultate wurde der Nachweis erbracht, daß sich auch niedermolekulare diskotische Flüssigkristalle für die optische Datenspeicherung in Holographie-Experimenten eignen. Die zunächst erreichte Auflösung von ca. 100 Linien/mm sollte sich in weiteren Experimenten um etwa eine Größenordnung verbessern lassen.

Die opto-optischen Eigenschaften dieses neuen Speichermediums sind vergleichbar mit denen der kürzlich untersuchten kalamitischen Flüssigkristallgläser [257,258]. Für beide Materialien ist die Ausbildung des Glaszustandes eine Voraussetzung für eine Anwendung in der Holographie. Die Einschreibzeiten bei den diskotischen Gläser sind mit einigen Sekunden vergleichbar mit denen bei flüssigkristallinen Polymeren, jedoch wesentlich länger als bei den niedermolekularen kalamitischen Gläsern, bei denen Einschreibzeiten im Bereich von Millisekunden gemessen wurden. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der hohen Rotationsviskosität des diskotisch nematischen Flüssigkristalls, die aus dielektrischen Schaltzeitmessungen (Kapitel 4.2.1.) ermittelt wurde.

4.4. Diskotisch cholesterische Pentainverbindungen

Während die erste chirale Phenylpentain Verbindung $(B4C_5^*)$ die diskotisch cholesterische Phase nur monotrop ausbildet, weisen die von Michael Langner im Arbeitskreis von Prof. Praefcke neu synthetisierten und hier untersuchten chiralen Phenylpentain-Verbindungen (La95, La114 und La145) allesamt die diskotisch cholesterische Phase (N_D^*) enantiotrop auf. Was auf die längeren, flexiblen Seitenketten zurückgeführt werden kann, die in der Regel eine Erniedrigung der Schmelztemperatur bewirken [263]. Aufgrund der Synthesebedingungen kann die Einführung der chiralen Gruppe auf zwei Wegen erfolgen, wodurch zwei Klassen chiraler Pentaine entstehen. Entweder enthält das Produkt die chirale Seitengruppe etherverbrückt an den Enden der Phenylethinylreste, insgesamt also fünf mal, oder sie befindet sich, ebenfalls etherverbrückt, am zentralen Benzolkern nur einmal im Molekül.

Während die Verbindungen **La95** und **La114** bei etwa 100°C in die isotrope Phase übergehen, hat die Verbindung **La145** - wahrscheinlich aufgrund der fünffachen (S)-3,7-dimethyloktyloxy Substitution, woraus eine große Zahl von lateraler Verzweigungen resultiert - eine relativ niedrige Klärtemperatur von ca. 23°C. Die N_D^* -Phase von **La145** tritt unterhalb der Raumtemperatur auf und zeigt Selektivreflexion sichtbaren Lichts. Anstatt bei weiterer Abkühlen auszukristallisieren, erstarrt die Verbindung glasartig bei etwa -36°C. Das reflektierte Licht ist rechtshändig zirkular polarisiert, was auf eine rechtshändige Struktur der N_D^* -Phase hinweist (p > 0). Durch Scheren der Phase zwischen Objektträger und Deckgläschen kann eine planare Ausrichtung der N_D^* -Phase erzeugt werden, die Helixachse ist dann senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Um die Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe (pitch p) zu untersuchen, wurden Reflexionsspektren bei Lichteinfall parallel zur Probennormalen gemessen (Abb. 60a). Eine maximale Reflexionswellenlänge ergibt sich nach Bragg (Gl. 29) bei der Rückstreuung parallel zur Helixachse einfallenden Lichts. Für eine planare Ausrichtung liegt die maximale Selektivreflexionswellenlänge beim Einfallswinkel θ =0°, was durch Messungen der Winkelabhängigkeit bestätigt wurde (Abb. 60b).



Abb. 60 a) Reflexionsspektren der planar orientierten N^{*}_D-Phase des radialen Pentains La145 bei verschiedenen Temperaturen. b) Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion für zwei Temperaturen (7°C - O und 2°C - ●). Die Kuvenverläufe der Bragg-Gl. (29) sind für p=400nm, n=1.74 (gestrichelte Linie) und p=404nm, n=1.73 dargestellt.

Durch Anpassung der Bragg-Gleichung (Gl. 29) wurde aus diesen Messungen auch der mittlere Brechungsindex der N_D^{*}-Phase \overline{n} festgestellt und p= $\overline{n}\cdot\lambda_0$ aus den Reflexionsspektren mit θ =0° bei verschiedenen Temperaturen errechnet (Abb. 61).



Abb. 61 Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe und ihrer reziproken Werte für die N_D^{*}-Phase der Verbindung La145.

Abgesehen von den Werten bei niedrigen Temperaturen, bei denen sich die N_D^{*}-Phase wegen der hohen Viskosität in der Nähe des Glasüberganges (T_g ca. -36°C) vermutlich noch nicht in der Gleichgewichtsstruktur befand, wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit für die reziproke Ganghöhe mit einer Steigung von ca. -28(mm·K)⁻¹ gefunden (Abb. 61). Ähnlich hohe Werte von $|dp^{-1}/dT|$ wurden bei hochverdrillten kalamitischen Systemen nur dicht an der Umwandlungstemperatur zu einer smektischen Phase hin beobachtet [264].

Im Gegensatz dazu zeigen die chiralen Flüssigkristalle **La95** und **La114**, ähnlich der ersten chiralen Pentain-Verbindung **B4C**₅*, wesentlich größere Werte für die cholesterische Ganghöhe. Wie in Kapitel 4.5.3. näher besprochen wird, kann oberhalb einer kritischen Schichtdicke, die von der cholesterischen Ganghöhe abhängt, eine planare Orientierung zwischen zwei geriebenen Grenz-flächen erreicht werden. Zur Bestimmung von p ließ sich somit die Grandjean-Cano Methode benutzten. Die besten Resultate einer planare Randanbindung ergaben sich nach Reiben der Glasoberflächen mit einem Tuch, das zuvor mit Trimethylchlorsilan befeuchtet wurde (Handschuhe, Abzug!). Darüber hinaus konnte eine gute Ausbildung der Disklinationslinien durch mehrstündiges Tempern der Probe erreicht werden (Abb. 62).



Abb. 62 Disklinationslinien in der diskotisch cholesterischen Phase zwischen einem flachen Glassubstrat und einer plankonvexen Glaslinse (Verbindung **La95** bei 91°C). In der Mitte des Präparates liegt eine homöotrope Orientierung vor, die bei einem kritischen Abstand der Grenzflächen in eine planare Orientierung übergeht.

Der in Abbildung 63 dargestellte Vergleich zwischen der Temperaturabhängigkeit der reziproken Ganghöhen für die Verbindungen La95, La114 und B4C₅* zeigt, daß sich die Ganghöhe der linkshändigen N_D^* -Phase des La114 im Gegensatz zu den Verbindungen La95 und B4C₅* mit der Temperatur nicht ändert (dp⁻¹/dT≈0). Die diskotisch cholesterische Phase der Verbindung La95 weist entgegen aller bisher untersuchten N_D^* Phasen ein gänzlich anderes Verhalten auf. Zum einen ist die Steigung dp⁻¹/dT≈-5.9(mm·K)⁻¹ sehr groß, darüber hinaus erfährt die cholesterische Phase bei ca. 97°C eine Inversion ihrer helikalen Struktur, von tiefen zu hohen Temperaturen ändert sich unter Divergenz der Ganghöhe der Drehsinn von rechtshändig nach linkshändig. La95 ist somit der erste diskotisch cholesterische Flüssigkristall, der das ungewöhnliche Phänomen einer temperatur-induzierten Helixinversion aufweist. Auch bei kalamitischen Flüssigkristallen wurde dieses Verhalten in reinen cholesterischen Phasen nur bei wenigen Flüssigkristallen beobachtet und soll im nächsten Kapitel näher behandelt werden.

Entsprechend der Orientierungsänderung der N_D^* -Phase im Bereich der kritischen Schichtdicke d_o wird im Cano-Experiment ca. 2K um der Inversionstemperatur die homöotrope Textur einer nematischen Phase beobachtet. In DSC-Messungen (DSC-7, Perkin-Elmer, Auflösung: $\pm 4\mu W$) wurden keinerlei Anzeichen für eine Steigungsänderung im Bereich der Inversionstemperatur gefunden. Sowohl die diskotisch nematische als auch diskotisch cholesterische Struktur sind somit Ordnungszustände derselben thermodynamischen Phase.

Michael Langner und Guido Pahl synthetisierten neben den Penylpentainen auch einige Naphtylpentaine, von denen hier das **Pa29** und das **La177** näher untersucht wurden. Der Vergleich zwischen den Strukturen (vgl. Kapitel 3.7.1.) zeigt, daß beide Verbindungen, bis auf die peripheren (3,7)-Naphtylgruppen, den Phenylpentainen **La95** und **La145** entsprechen.

Tatsächlich werden für diese Naphtylpentaine auch ähnliche Eigenschaften beobachtet. So zeigt das La177 ebenso wie das La145 bei tiefen Temperaturen und beim Scheren Selektivreflexion sichtbaren Lichts, die eine rechtshändige cholesterische Struktur erkennen läßt. Die temperaturabhängige, reziproke Ganghöhe der N_D^{*}-Phase des **Pa29** besitzt eine Steigung von $dp^{-1}/dT \approx -2.7 (mm \cdot K)^{-1}$ und zeigt, genauso wie das La95 dicht unterhalb der Klärtemperatur ($T_k=221^{\circ}C$), eine Helixinversion (siehe Abb. 63). Während sich kleine Ganghöhen bis zu 50µm bei Temperaturen unterhalb der Inversionstemperatur T_i, im Bereich der rechtshändigen Helix gut im Cano-Experiment vermessen ließen, ging die planare Orientierung mit Annäherung an die Inversionstemperatur bereits oberhalb von $|p| \approx 55 \mu m$ verloren, was sich unter der Annahme der homöotropen Orientierbarkeit (Gl. 75, Kapitel 4.5.3.) auf einen größeren Quotienten K₃/K₂ gegenüber dem von La95 zurückführen läßt. Bei Betrachtung der Moleküle erscheint es plausibel, daß durch die Ausdehnung des aromatischen Kerngerüsts eine Verbiegung des Direktorfeldes gegen größere Rückstellkräfte erfolgen muß und K3 von Pa29 gegenüber dem von La95 größer sein wird. Durch Polarisationsmikroskopie konnte dennoch die Inversionstemperatur bei Ti=201°C identifiziert werden, bei der sich eine perfekt homöotrop orientierte, nematische Textur beobachten läßt; bei weiterer Erwärmung treten durch einsetzende Verdrillung zur linkshändigen ND-Phase, erneut doppelbrechende Strukturen auf.



Abb. 63 Reziproke Ganghöhen der im Cano-Experiment untersuchten, neu synthetisierten diskotisch cholesterischen Pentain-Verbindungen

Mit der Synthese dieser Pentaine standen erstmals diskotische Flüssigkristalle zur Verfügung, die enantiotrope cholesterische Phasen bei moderaten Temperaturen ausbilden und eine systematische Untersuchung der helikalen Struktur erlaubten. Durch nur geringfügige Änderungen der lateralen Substituenten wurden mit diesen Verbindungen hochverdrillte N_D^* -Strukturen (La145 und La177) oder temperaturabhängige Helixinversion (La95 und Pa29) realisiert. Damit konnte zum ersten Mal sowohl Selektivreflexion an reinen N_D^* -Phasen als auch das interessante Phänomen der Helixinversion in diskotischen Systemen überhaupt beobachtet werden.

4.5. Temperaturabhängige Helixinversion

Die temperaturinduzierte Helixinversion in reinen cholesterischen Phasen ist bislang nur in einigen kalamitischen Flüssigkristallen beobachtet worden [265-268]. Es sind auch nur wenige einkomponentige, chirale Dotierstoffe bekannt, die cholesterische Strukturen mit temperaturabhängiger Helixinversion in kalamitisch nematischen Phasen induzieren [269,270,271].

Obwohl verschiedene Ansätze bekannt sind, die eine Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe zu erklären versuchen [73-77], konnte keines der bislang entworfenen Modelle die Vielfalt der beobachteten Temperaturabhängigkeiten vollständig beschreiben. Oftmals wurden zwei konkurrierende chirale Molekülkonformere angenommen, die entgegengesetzten Helixdrehsinn induzieren [155]. Gemäß einer Boltzmann-Verteilung befinden sich diese Konformere in einem thermischen Gleichgewicht. Somit existiert immer eine Inversionstemperatur, bei der die Verteilung der Konformere, bezogen auf ihr Verdrillungsvermögen, zu einer Kompensation der gegensinnigen Verdrillung führt, woraus eine Divergenz der Ganghöhe und ein Wechsel des Helixdrehsinns mit der Temperaturänderung resultieren würde [272]. Kommt so eine Konformerenverteilung innerhalb des Temperaturbereiches der cholesterischen Phase zustande, tritt bei der Kompensationstemperatur eine Helixinversion auf. Im Rahmen dieses Modells ist das Inversionsphänomen eine Eigenschaft des einzelnden chiralen Moleküls. In Mischungen mit einer nematischen Phase sollte deshalb die Inversionstemperatur in erster Näherung unabhängig von der Konzentration der nematischen Komponente sein.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der Helixinversion in der diskotisch cholesterischen Phase näher zu untersuchen, wurde die im vorherigen vorgestellte diskotische Verbindung La95 mit der nematischen Phase der diskotisch Zwillingsverbindung $B6_2C_{12}$ verdünnt. Beide Substanzen besitzen ähnliche Klärtemperaturen und das Kontaktpräparat zeigt, daß sie vollständig miteinander mischbar sind (Abb. 64). Erwartungsgemäß vergrößert sich die cholesterische Ganghöhe mit Konzentrationsverringerung der chiralen Komponente, eine Veränderung der Inversionstemperatur konnte im Rahmen der Messgenauigkeit dabei nicht festgestellt werden (Abb. 65a).



Abb. 64 Schematisches Phasendiagramm aus einem Kontaktpräparat zwischen der chiralen Pentainverbindung La95 und dem diskotisch nematischen Twin-Mesogen $B6_2C_{12}$. Während die Klärtemperatur sich linear mit der Zusammensetzung ändert, erfährt die Schmelztemperatur eine starke Depression im Bereich der eutektischen Mischung.

Bemerkenswerterweise ist das Verdrillungsvermögen (engl. "helical twisting power" - htp) der untersuchten Mischungen zwischen La95 und $B6_2C_{12}$ im gesamten Temperaturbereich, selbst für hohe Konzentrationen der chiralen Komponente, unabhängig von der Zusammensetzung. In Abbildung 65b ist zu erkennen, daß die Inversionstemperatur von der Zusammensetzung nicht beeinflußt wird. Was darauf hinweist, daß auch bei großen Verdünnungen der chiralen Verbindung dieselbe Temperaturabhängigkeit der htp besteht und die Inversionstemperatur weiterhin bei $T_i=97^{\circ}C$ auftritt. Aus diesem Verhalten läßt sich entnehmen, daß die beobachtete Helixinversion eine molekulare Eigenschaft des in der nematischen Phase gelösten chiralen Moleküls ist.

Cholesterische Mischungen, bei denen die htp über den gesamten Konzentrationsbereich konstant ist, wurden im Falle kalamitischer Systeme nur dann beobachtet, wenn sich die chemische Struktur der Einzelkomponenten sehr ähnlich ist, z.B. bei Mischungen von Cholesterylderivaten oder von chiral-racemischen Kompositionen [69,61].



Abb. 65 a) Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe und der "helical twisting power" (b) für die reine Verbindung La95 und Mischungen mit $B6_2C_{12}$. Die durchgezogene Linie in (b) zeigt die lineare Regression, die Punkt-Strich Linie resultiert aus dem im nächsten Kapitel vorgestellten Modell (htpp=10,4 und htps=15,8).

Die htp der hier untersuchten chiralen Pentain Verbindungen (Abb. 61, 63 und 65) kann durch eine lineare Temperaturabhängigkeit beschrieben werden

$$htp_a(T) \approx a_0 + a_1 \cdot T .$$
68

Steigungen und Achsenabschnitte der Regressionsgeraden für die gemessenen htp-Werte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Unter der Annahme, daß sich die htp mit der Temperatur linear ändert, kann durch geeignete Mischung mehrer chiraler Verbindungen eine beliebige Temperaturabhängigkeit in den Grenzen der Einzelkomponenten hergestellt werden.

Aus den Gleichungen 24 und 68 folgt für den cholesterischen Pitch in einer binären Mischung chiraler Verbindungen mit den Verdrillungsvermögen $htp_a(T)$ und $htp_b(T)$,

$$\frac{1}{p} = (\mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{T}) \cdot \mathbf{c}_a + (\mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{T}) \cdot \mathbf{c}_b \ . \tag{69}$$

Die hypothetische Inversionstemperatur in dieser Mischung ergibt sich bei 1/p=0 zu,

$$T_i \approx -\frac{\kappa \cdot b_0 + a_0}{\kappa \cdot b_1 + a_1}$$
 mit dem Konzentrationsverhältnis: $\kappa = \frac{c_b}{c_a}$. 70

Tab. 6 Achsenabschnitte (a₀) und Steigungen (a₁) der Regressionsgeraden für die Temperaturabhängigkeit der "helical twisting power". (htp_a(T):= $\frac{1}{p \cdot c} \approx a_0 + a_1 \cdot T$)

Verbindung	a ₀ [μm ⁻¹ ·c ⁻¹]	a ₁ [μm ^{-1.} c ^{-1.} °C ⁻¹]	
B4C5*	-0,20614	0,0015	
La95	0,5639	-0,00581	
Pa29	0,53894	-0,00268	
La114	-0,12475	1,41136E-5	
La145	2,3935	-0,03135	

Die Additivität der htp für die cholesterischen Pentaine wurde anhand einer Mischung aus 60Gew% La95 und 40Gew% La114 überprüft. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit wurde mit den Regressionsparametern aus Tabelle 6 das Temperaturverhalten für die cholesterische Ganghöhe in der Mischung berechnet $(1/p_{mix}=0.4*1/p_{La95}+0.6*1/p_{La114})$, aus der sich eine Inversionstemperatur bei T_i=81,2°C ergibt. Bis auf einen kleinen parallelen Versatz, der auf eine Ungenauigkeit bei der Einwaage zurückgeführt wird, stimmen die berechneten mit den experimentellen Werten für die reziproke Ganghöhe gut überein (Abb. 66).

Ergebnisse



Abb. 66 Temperaturabhängigkeit der inversen cholesterischen Gangöhe in einer binären Mischung aus 40Gew% La114 und 60Gew% La95. Die unterbrochene Linie repräsentiert das aus den Einzelkomponenten berechnete Temperaturverhalten der Mischung.

4.5.1. Ein einfaches Modell zur Temperaturabhängigkeit cholesterischer Ganghöhen

Wie in Kapitel 4.4. bereits besprochen, zeigt auch das Naphtylpentain Pa29 eine temperaturabhängige Helixinversion (Abb. 67). Bis auf die (3,7)-Naphtylverbrückung verfügt es über dasselbe Substitutionsschema wie das **La95**. Die höhere Klärtemperatur ($T_k=221^{\circ}C$) läßt sich durch den ausgedehnteren aromatischen Kernbereich verstehen, wodurch stärkere Dipol-Dipol-Dispersionswechselwirkungen zwischen den Molekülen stattfinden und die Mesophase stabilisieren.

Die Tatsache, daß sich die Inversionstemperatur ebenfalls stark verschiebt ($T_i=201^{\circ}C$) und ebenso wie beim **La95** knapp unterhalb der Klärtemperatur auftritt, läßt vermuten, daß die Helixinversion, bzw. die Verdrillung etwas mit der Orientierung des chiralen Moleküls in der nematischen Umgebung zu tun haben könnte und eventuell mit dem Ordnungsgrad S der nematischen Ausrichtung zusammenhängt.

Bei der einfachen Betrachtung sterischer Wechselwirkungen kann ein chirales Molekül in Abhängigkeit von seiner Orientierung zum nematischen Direktor durchaus eine gegensinnigen Verdrillung der nematischen Phase bewirken (Abb. 68).



Abb. 67 Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe für die reine Verbindung Pa29.
 Während sich die Inversionstemperatur durch die Ausbildung einer homöotropen Textur im Polarisationsmikroskop genau ermitteln ließ, konnte wegen der hohen Temperaturen die Ganghöhe im Bereich der linkshändigen Struktur nicht durch Cano-Messungen bestimmt werden.



cholesterische Struktur wird induziert.

Abb. 68 Das verzweigte Teilchen soll als starr angenommen werden und durch seine verdrillte Struktur ein chirales Molekül repräsentieren, das sich in einer nematischen Phase befindet. Wenn sich für ein chirales Molekül eine Vorzugsorientierung in der nematischen Umgebung annehmen läßt, kann die dazu ungünstige Orientierung ein Vorzeichenwechsel in der Verdrillung bedeuten. Bei chiralen Molekülen, die wenig formanisotrop sind und sich beliebig zum Direktor orientieren, bestimmt die Orientierung mit der größten htp den Helixdrehsinn. Formanisotrope chirale Moleküle mit einer vergleichsweise geringen htp in der Vorzugsorientierung und einer großen entgegengesetzten htp senkrecht dazu, könnten bei entsprechender Änderung des Ordnungsgrades zur Helixinversion der cholesterischen Struktur führen. Zunächst sollen chirale Flüssigkristallmoleküle, in einer nematischen Phase betrachtet werden. Wie in Abbildung 69 dargestellt, wird sich unter der einfachen Annahme einer effektiven parallelen und senkrechten "helical twisting power" bezüglich einer Vorzugsrichtung des chiralen Moleküls eine resultierende htp(S) auf den nematischen Direktor vermitteln.



Abb. 69 Modell zur Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe. Besitzt das chirale Molekül in seinen gegensätzlichen Orientierungen zum nematischen Direktor ein unterschiedliches effektives Verdillungsvermögen, wird die chirale Wechselwirkung mit der nematischen Ausrichtung eine Funktion des temperaturabhängigen Ordnungsgrades.

Über den Ordnungsparameter S läßt sich die mittlere Ausrichtung folgendermaßen ausdrücken

$$\mathbf{S} = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta \right\rangle - \frac{1}{2} , \quad \left\langle \cos^2 \theta \right\rangle = \frac{2\mathbf{S}+1}{3} , \quad \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle = \frac{2-2\mathbf{S}}{3} .$$
⁷¹

Unter der in Abb. 69 dargestellten Annahme einer effektiven, parallelen und senkrechten "helical twisting power" (htpp bzw. htps) bezüglich einer ausgezeichneten Richtung erhält man die resultierende Verdrillung htp(S), die sich auf den nematischen Direktor projiziert:

$$htp(S) = htp_{II} + htp_{\perp}, \quad htp_{II} = \left\langle \cos^2 \theta \right\rangle \cdot htpp, \quad htp_{\perp} = \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle \cdot htps \quad .$$

Mit der analytischen Näherung für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades [25],

$$S = (1 - a \cdot T_r)^b$$
, $T_r = \frac{T}{T_k}$, 73

ergibt sich

htp(S) = htpp
$$\cdot \left(\frac{2(1-a \cdot T_r)^b}{3} + \frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} + htps \cdot \left(\frac{2}{3} - \frac{2(1-a \cdot T_r)^b}{3}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
 74

Für den nematischen Ordnungsgrad ist a ≈ 0.98 und b ≈ 0.22 , bei der Betrachtung flüssigkristlliner chiraler Verbindungen sollten für die Beschreibung der htp diese Werte beibehalten werden.

Ergebnisse

Durch die Variation von htpp und htps können in weiten Grenzen verschiedene Temperaturabhängigkeiten der htp erzeugt werden. Entsprechend des Ordnungsparametern ist deren gemeinsame Eigenschaft die Zunahme der absoluten Steigung zur Klärtemperatur hin, wie es in der Praxis oft beobachtet wurde (Abb. 70).



Abb. 70 Verschiedene Temperaturabhängigkeiten der "helical twisting power" in Abhängigkeit vom nematischen Ordnungsgrad nach Gl. 74 mit a=0.98 und b=0.22.

Ist das chirale Molekül selbst nicht flüssigkristallin, wird dessen Ausrichtung in der nematischen Phase nicht unbedingt dem nematischen Ordnungsgrad entsprechen, der Parameter b in Gleichung 74 könnte also Werte annehmen, die eine weitaus geringere Ordnung ausdrücken.

Durch geeignete Wahl der Parameter können auch Kurvenverläufe unterschiedlicher Gestalt, unter anderem auch parabelförmige Temperaturabhängigkeiten, erzeugt werden (Abb. 71). Damit könnten auch untypisch Temperaturabhängigkeiten nachgezeichnet werden, wie sie beispielsweise bei manchen Cholesterylderivaten beobachtet wurden [273].



Abb. 71 Durch geeignete Wahl der Parameter htpp, htps und b können auch parabelförmige Temperaturverläufe der htp konstruiert werden.

Ob nun entweder Konformerenmodelle, Orientierungsmodelle oder die Vorstellung von chiralen Solvathüllen, die temperaturabhängig ihre Gestalt ändern, zutreffen, bleibt fraglich. Das Gemeinsame aller Überlegungen ist die Temperaturabhängigkeit konkurrierender Wechselwirkungen, die sich durch eine Boltzmann-Verteilung ausdrücken läßt und die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der cholesterischen Ganghöhe gut beschreibt. Die Besonderheit des hier vorgestellten Modells besteht in der beinahe beliebigen Erzeugung von Temperaturabhängigkeiten, die für beliebige chirale Verbindungen konstruiert werden können. So läßt sich beispielsweise auch für ein starres chirales Molekül, das wenig Anlaß für die Vermutung konkurrierender chiraler Konformere gibt, durch die einfachen Annahme der orientierungsabhängigen htp(S) mit Gl. 74 eine temperatur-induzierte Helixinversion in der cholesterischen Phase hervorbringen.

4.5.2. Vergleich zwischen diskotischen und kalamitischen Systemen

Resultate der folgenden Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit Mario Müller durchgeführt wurden, zeigen deutlich, daß die induzierte Verdrillung durch einen chirale Dotierstoff immer auch von den Eigenschaften der nematischen Phase abhängt. Während die Verdrillung in ein und derselben nematischen Umgebung proportional zur Dotierstoffkonzentration ist, kann sich mit diesem

Ergebnisse

Dotierstoff in einer anderen nematischen Umgebung die Verdrillung ändern. Solche Abweichungen könnten sich durch unterschiedliche Werte der elastischen Konstante für die Twist-Deformation (K_2) in den verschiedenen nematischen Phasen ergeben. Induziert jedoch derselbe Dotierstoff in zwei verschiedenen nematischen Umgebungen cholesterische Strukturen entgegengesetzter Händigkeit, wie es im Fall der cholesterischen Hybridverbindungen **AK165** und **AK161** beobachtet wurde (Abb. 72), reicht für eine Erklärung die Betrachtung elastischer Eigenschaften allein nicht mehr aus. Das System **AK161** / **B6**₂**C**₁₂ ließ sich nicht planar orientieren und konnte deshalb nicht im Cano-Experiment untersucht werden. Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop nach der Methode von Berthault [208], deuteten jedoch auf eine linkshändige helikale Struktur der diskotisch cholesterischen Phase hin.



Abb. 72 Die chiralen Hybridverbindungen induzieren in diskotischen und kalamitischen nematischen Phasen cholesterische Strukturen entgegengesetzten Vorzeichens.

In vier kürzlich erschienenden Arbeiten von A. Ferrarini et al. wird zur Erklärung der Verdrillungsstärke die Form des chiralen Moleküls sowie dessen Orientierung zur nematischen Umgebung berücksichtigt, welche durch die Natur des nematischen Lösungsmittels mit bestimmt wird [274,275,276]. Durch die Einbeziehung temperaturabhängiger Konformationsänderungen und der Temperaturabhängigkeit eines chiralen Orientierungsparameters sowie K₂ der nematischen Phase können die Autoren den Helixdrehsinn und die Temperaturabhängigkeiten cholesterischer Ganghöhen gut beschreiben. Zuverlässige Vorhersagen durch dieses Modell konnten getroffen werden, sobald die erforderlichen Informationen über das chirale Molekül und über das nematische Lösungsmittel bekannt waren [77]. Offensichtlich berücksichtigt der Ansatz die wesentlichsten Größen, die bei der chiral induzierten Verdrillung beteiligt sind. Um den Einfluß der Formanisotropie nematischer Wirtsphasen auf die htp näher zu untersuchen, wurden wechselseitig eine diskotische und eine kalamitische Helixinversionsverbindung in der diskotisch und kalamitisch nematischen Phase gelöst und die induzierte Helixganghöhe temperaturabhängig bestimmt (Abb. 73).



Abb. 73 Vergleich der htp zwischen der kalamitischen chiralen Helixinversionsverbindung DL6 (a) und der diskotischen Inversionsverbindung La95 (b), gelöst in kalamitischen sowie in einer diskotisch nematischen Phase (B6₂C₁₂).

Solange die nematische Umgebung der Formanisotropie des chiralen Dotierstoffs entspricht, tritt weiterhin die temperaturabhängige Helixinversion auf. Struktur und Temperaturabhängigkeit der induzierten cholesterischen Phase ändern sich jedoch drastisch bei entgegengesetzter Formanisotropie des nematische Flüssigkristalls.

Interessanterweise besitzt das diskotische **La95** in den cholesterischen Mischungen mit den kalamitischen Nematen ganz unterschiedliche Verdrillungsvermögen. Die sehr sensiblen Änderungen der induzierten cholesterischen Struktur mit der chemischen Variation des nematischen Flüssigkristalls der ungünstigen Formanisotropie sowie die starke Änderung der htp beim Wechsel von oblater und prolater Molekülstruktur der nematischen Phase passen mit der Vorstellung einer orientierungsabhängigen htp(S) gut zusammen. Demnach wäre die Verdrillung der kalamitischen Phase durch das diskotische **La95** von einer parallelen Ausrichtung seiner kurzen Molekülachse zum nematischen Direktor weitgehend entkoppelt, und die chirale Verbindung kann sich entsprechend den Wechselwirkungen mit den unterschiedlichen chemischen Strukturen der Materialien **ZLI1275**, **IS3025** und **C10** beliebig zum kalamitischen Direktor orientieren. Über ein weiteres, beeindruckendes Beispiel in dem sich mit Änderung der Molekülstruktur der diskotisch nematischen Komponente das Auftreten einer Helixinversion in den N_D^{*}-Mischungen verbindet, wird im Kapitel 4.8. berichtet.

Alle Temperaturverläufe konnten durch eine geeignete Wahl der beiden Parameter htpp und htps sehr gut über die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades (Gl. 74) angepaßt werden. Dabei enthalten htpp und htps auch die elastischen Eigenschaften der nematischen Phase, sowie Form und Orientierung des chiralen Moleküls zum lokalen nematischen Direktor. Insofern ist dieses Modell nur als eine sehr einfache Näherung zu verstehen, das durch die begründete Annahme der Orientierungsabhängigkeit aber einen weiteren Beitrag zum Verständnis der induzierten cholesterischen Ganghöhe und deren Temperaturabhängigkeit liefert.

4.5.3. Kritische Schichtdicke, homöotrope Orientierbarkeit und elastische Konstante für die Verdrillung

Abgesehen von den eigenen Vorarbeiten existierten zu Beginn dieser Untersuchungen praktisch keine Kenntnisse zur helikalen Struktur diskotisch cholesterischer Systeme. Während sich die bisher untersuchten diskotischen nematischen Phasen unabhängig von der Grenzflächenbehandlung stets homöotrop orientieren, wurde bei den N_D^* -Phasen chiraler Pentainsysteme mit zunehmender Probendicke ein Übergang von der homöotropen zur homogen-planaren Orientierung beobachtet, wenn die Grenzflächen zuvor gerieben wurden. Die homogen-planare Orientierung entsprechender Hexainsysteme erwies sich als schwieriger, konnte durch eine Oberflächenbehandlung mit Trimetylchlorsilan dennoch erreicht werden [214]. Dieses ungewöhnliche Randanbindungsverhalten ermöglichte die Anwendung der Grandjean-Cano Methode zur Untersuchung der Helixstruktur cholesterischer Multiinsysteme. In kalamitischen cholesterischen Flüssigkristallen führt eine homöotrope Randorientierung zur Aufwindung der Helixstruktur unterhalb einer kritischen Schichtdicke d₀ [277], die nach einer Theorie von F. Fischer mit der Ganghöhe und den elastischen Konstanten zusammenhängt [278]

$$d_{o} = p \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{3}}{K_{2}} .$$
⁷⁵

In der diskotisch cholesterischen Phase wird die Ausrichtung der Helixachse im Bereich oberhalb d_0 offensichtlich durch die Ganghöhe und die elastischen Eigenschaften des Materials mitbestimmt. In einer planar geriebenen Zelle ändert sie sich mit zunehmender Schichtdicke von der parallelen zur senkrechten Orientierung bezüglich der Grenzfläche. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke d_0 wird die diskotisch cholesterische Phase zur homöotrop orientierten nematischen Phase aufgewunden (Abb. 74). Es stellte sich die Frage ob die im Cano-Experiment mit den chiralen Multiinen beobachtete kritische Schichtdicke d_0 geeignet ist um bei bekannter Ganghöhe, ebenso wie bei kalamitischen Systemen, einen Wert für das Verhältnis der elastischen Konstanten K₃/K₂ zu erhalten [210].



Abb. 74 Übergang von der homöotropen zur planaren Orientierung in der N_D^* -Phase (oben). Ausschnitt des experimentell beobachteten Grandjean-Cano Präparats (La95 bei 87°C).

Der Quotient d_0/p ist praktisch temperaturunabhängig und weist für dieselbe nematische Phase sehr ähnliche Werte bei verschiedenen chiralen Dotierstoffen auf. Was darauf hindeutet, daß dieser Quotient eine Eigenschaft des nematischen Materials zu sein scheint und Gl. 75 zur Bestimmung der elastischen Konstante K₂ möglicherweise anwendbar ist.

Im Rahmen der Untersuchungen an den hochverdrillenden, chiralen Dotierstoffen aus Kapitel 4.6. wurde bei den Cano-Experimenten mit den N_D^* -Mischungen neben der Ganghöhe p auch die kritische Schichtdicke d_o mitbestimmt. Daraus wurde zunächst das Verhältnis 2d_o/p ermittelt (exemplarisch in Abb. 75). Mit den dielektrisch bestimmten Werten für K₃, lassen sich damit die Werte für K₂ über Gl. 75 errechnen.

Aus den Ergebnissen für das Verhältnis $2d_0/p$ bei verschieden Konzentrationen der chiralen Dotierstoffe **CJBB16** und **CJBB17** in den N_D-Verbindungen **B9** bzw. **La0** wurde somit ein Wert für den Quotienten K₃/K₂ der diskotisch nematischen Phase ermittelt (Tab. 7). In der Literatur findet man

Ergebnisse

experimentell bestimmte Angaben über das Verhältnis der elastischen Koeffizienten in der N_D -Phase bislang nur für die Biege- und Spreizdeformation [6,48,7]



 Abb. 75 Zusammenhang zwischen der cholesterischen Ganghöhe p und der kritischen Schichtdicke d_o nach Gl. 75 am Beispiel von 1.79Gew% CJBB17 (rechts) und 1.85Gew%
 CJBB16 (links) in B9.

Tab. 7 Mittlere Quotienten $2d_0/p$ (~K₃/K₂) für cholesterische Mischungen mit den diskotisch nematischen Verbindungen **B9** und **La0**.

	B9		La0	
Dotierstoff	Gew%	2do/p	Gew%	2do/p
CJBB17	1.15	0.585	1.17	0.491
CJBB17	1.79	0.618	1.85	0.510
CJBB16	1.17	0.580	1.17	0.490
CJBB16	1.85	0.555	1.88	0.484
	$K_3/K_2 \approx$	0.585 ± 0.02		0.494 ± 0.01

Zusammen mit früheren Untersuchungen zu den elastischen Konstanten der diskotisch nematischen Flüssigkristalle $B6_2C_{12}$ und $B4C_5^{rac}$ [260] ergibt sich für das Verhältnis der elastischen Konstanten K₁, K₂ und K₃ zueinander eine Darstellung, die den theoretischen Vorhersagen im wesentlichen entspricht (Abb. 76). Während in der kalamitisch nematischen Phase die Längsbiegung (K₃) den größten Beitrag zur Deformationsenergie liefert, sollte in der diskotisch nematischen Phase K₂ (Verdrillung) die größte der drei Konstanten darstellen [51,4,52]. Wie genau diese Methode zur Bestimmung von K₂ in diskotischen Systemen ist, läßt sich erst abschätzen, wenn zuverlässige Werte mit anderen Methoden erhalten wurden. Auch werden die elastischen Eigenschaften der reinen nematischen Verbindungen mit zunehmender Dotierstoffkonzentration durch die Eigenschaften ten der chiralen Verbindung mit bestimmt. Die durch diese Methode genauesten Werte für die elastische Verdrillungskonstante der nematischen Komponente würde man erhalten, wenn K₂ für verschiedene Konzentrationen des chiralen Dotierstoffs bestimmt und auf die reine N_D-Phase extrapoliert würde. In allen hier untersuchten Systemen wird das theoretische Verhältnis K₂ > K₃ für die N_D-Phase wiedergefunden.



Abb. 76 Experimentell bestimmte Werte der elastischen Konstanten (K₁ Querbiegung, K₂ Torsion, K₃ Längsbiegung) für die Deformation der N_D-Phase verschiedener Multiin-Verbindungen. Die Werte für B4C₅^{rac} und B6₂C₁₂ stammen aus früheren Arbeiten [260].

Nach der Kontinuumstheorie ändert sich die freie Energiedichte proportional zu den elastischen Konstanten. Die zur Verdrillung einer nematischen Phase notwendige Energie ergibt sich nach Frank [277] mit der elastischen Konstante für die Verdrillungsdeformation K₂ über die Beziehung

$$E_{twist} = 2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{K_2}{p^2} \quad . \tag{76}$$

Sie entspricht der Energie, die notwendig ist um eine verdrillt nematische Phase mit der Ganghöhe p vollständig aufzuwinden. Der Vergleich zwischen den elastischen Konstanten der nematischen Phasen zeigt, daß einerseits die Pentaine $B6_2C_{12}$ und La0 andererseits das Hexain B9 und das Racemat $B4C_5^{rac}$ ähnliche Werte für K₂ besitzen. In diesem Vergleich erscheint das Racemat allerdings undeutlich, da sich K₂ und K₁ im Verhältnis mit steigender Temperatur abwechseln. Weil

Ergebnisse

diese Verbindung nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand und sich bei den hohen Temperaturen bald zersetzte, konnte sie in den weiteren Untersuchungen nicht mit einbezogen werden.

Entsprechend der Werte für K_2 sollte derselbe chirale Dotierstoff die diskotisch nematischen Flüssigkristalle **B6₂C₁₂** und **La0** nicht so stark verdrillen können wie die N_D-Phase des **B9**. Zur Überprüfung wurden diese N_D-Verbindungen mit etwa 3Gew% der chiralen Verbindung **CJBB16** dotiert und für verschiedene Temperaturen die htp bestimmt. In der Tat zeigt die Abbildung 77, daß für diese Mischungen das Pentain-Hexain System deutlich höhere Werte der htp bei allen Temperaturen aufweist, als das Pentain-Pentain und das Pentain-Twin Pentain System. Ebenfalls läßt sich erkennen, daß die Pentain-Pentain und Pentain-Twin Pentain Linien praktisch aneinander anschließen, was die Ähnlichkeit der elastischen Verdrillungskonstanten beider Systeme ausdrückt.



Abb. 77 Temperaturabhängigkeit der htp für die Verbindung CJBB16 in der N_D-Phase verschiedener Multiinverbindungen. (2.98Gew% in B9, 2.99 Gew% in La0 und 3.19Gew% in B6₂C₁₂) bestimmt durch die modifizierte Grandjean-Cano Methode.

Daß die Verdrillung durch die beiden Enantiomere **CJBB16/17** in der N_D-Phase des **B9** gegenüber den anderen N_D-Verbindungen am stärksten ist, ließ sich bereits an den Kontaktpräparaten erkennen. Lediglich beim B9 konnte im Kontaktbereich zwischen chiraler Substanz und N_D-Verbindung

Selektivreflexion beobachtet werden. Im Phasendiagramm zeigte sich nahe der isotropen Mischungslücke sogar das Auftreten diskotischer Blauer Phasen (Abb. 85, Kapitel 4.6.).

Um den Übergang der homöotropen zur planaren Orientierung näher zu untersuchen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des La95 in der cholesterischen Phase im Bereich der Helixinversion sehr genau gemessen. Da das Material eine negative dielektrische Anisotropie besitzt, tritt bei der Inversionstemperatur ($T_i \approx 97^{\circ}C$) ein minimaler Wert für $\epsilon(T)$ auf, da aufgrund der spontanen homöotropen Ausrichtung der N_D-Phase dort der geringste Beitrag durch ϵ_{\perp} zu erwarten ist.

Für die in Abbildung 78 und 79 dargestellten Meßwerte wurden planar orientierende EHC-Zellen (ITO-Elektroden mit Polyimid beschichtet, parallel gerieben) unterschiedlicher Schichtdicke verwendet. Indem durch eine Messbrücke die Kapazität der Flüssigkristallzelle in Abhängigkeit von der Temperatur registriert wurde, konnte die relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = C/C_0$ (C_0 ist die Leerkapazität der Zelle) der diskotisch cholesterischen Phase im gesamten Temperaturbereich bestimmt werden. Diese Messung wurde für verschiedene Spannungen bei 1kHz wiederholt. Mit zunehmender Meßspannung wird wegen $\Delta \varepsilon < 0$ eine planare Ausrichtung sowohl der N_D-Struktur (bei T_i) wie auch der N_D^{*}-Struktur erzwungen. Kann ein Minimum, das bei geringen Meßspannungen in der Kapazitätskurve auftritt, durch hohe Meßspannungen "ausgebügelt" werden, ist dies ein signifikanter Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur eine Änderung in der Orientierung stattfindet.

In den Kurven der Abbildung 78 ist im Temperaturbereich der Helixinversion bei niedrigen Meßspannungen ein ausgeprägtes Minimum von ε zu erkennen. Im Polarisationsmikroskop wird dort die homöotrope Textur einer nematischen Phase beobachtet. Die Aufwindung der N^{*}_D-Phase bleibt erhalten, solange die Zelldicke kleiner der kritischen Schichtdicke d_o ist, die über den cholesterischen Pitch mit der Temperatur zusammenhängt (Gl. 75). Das Minimum von ε ist in dünnen Zelle somit viel breiter als in dicken, wie der schichtdickenabhängige Vergleich in Abbildung 78 zeigt. Bei Erhöhung der Meßspannung ändert sich die Lage des Minimums nicht, verläuft aber zunächst zunehmend spitzer. Den Randanbindungskräften, die zur homöotropen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle führen, wirkt das Messfeld entgegen. Oberhalb einer für die nematische Phase charakteristischen Schwellspannung (U_c ca. 4 V) wird das Minimum angehoben und verschwindet bei hohen Spannungen (20 V) völlig. Die bei T_i beobachtete Textur entspricht einer planar orientierten nematischen Phase.



Abb. 78 Helixganghöhe und dielektrische Konstante der N^{*}_D-Phase von La95 für verschiedene Feldstärken als Funktion der Temperatur in Zellen verschiedener Dicke (ITO-Elektroden, Polyimid beschichtet, parallel gerieben).



Abb. 79 Relative Änderungen der Dielektrizitätszahl (ε_s entspricht ε bei maximaler Messfeldstärke), der cholesterischen Ganghöhe und der kritischen Schichtdicke für **La95** im Temperaturbereich des homöotrop-planar Übergangs. Minima treten auf, wenn sich die Schichtdicke inkommensurabel zur halben Ganghöhe der cholesterischen Struktur verhält. Zu den Buchstaben gehören die Texturen aus Abb. 80.

Die Kapazitäts-Temperaturkurven bei verschiedenen Feldstärken in Abbildung 79 können direkt auf die beobachteten Texturen (Abb. 80) bezogen werden. Beim Abkühlen der Probe aus der homöotropen Orientierung treten zunächst Fingerprintlinien auf, die parallel zur Reibrichtung verlaufen (A, E). Während die kritische Schichtdicke d_0 bei diesen Temperaturen die Zelldicke d bereits unterschritten hat und Verdrillung einsetzt, ist der Pitch p noch größer als d. Die Helixachse liegt und ist senkrecht zur Reibrichtung orientiert. Bei weiterer Abkühlung verringert sich der Pitch, und eine planare Textur wird das erste Mal beobachtet, wenn p der Zelldicke d entspricht (B, F). Bei tieferen Temperaturen entstehen Minima in den Kapazitätskurven und es treten erneut fingerprintähnliche Linien in den Texturen auf, die diesmal eher senkrecht zur Reibrichtung orientiert sind. (C, G). Nimmt die Temperatur weiter ab, steigt die Kapazität wieder an und es bildet sich wiederholt eine planare Textur aus, sobald drei halbe Ganghöhen der cholesterischen Struktur in die Zelldicke passen. Offensichtlich neigt sich die Helixachse der N_D^{*}-Phase im Bereich p<d<3/p>



Abb. 80 Texturen der diskotisch cholesterischen Phase von **La95** in planar orientierenden EHC-Zellen (parallel gerieben) unterschiedlicher Schichtdicke. Über die Buchstaben sind die Texturen den entsprechenden Stellen in den Kapazitätskurven (Abb. 79) zugeordnet. Der Übergang planar-homöotrop erscheint kompliziert und die Helixachse nimmt je nach Verdrillungsstärke unterschiedliche Stellungen zur Reibrichtung der Grenzfläche ein. Worin die Vorzugsorientierung bei geriebenen Oberflächen im Falle der diskotischen Moleküle besteht, ist unklar. Wegen der Aufwindung zur homöotrop orientierten nematischen Phase ist anzunehmen, daß die Moleküle in der Grenzschicht flach an die Oberfläche binden. Darüber hinaus muß sich auch eine Vorzugsrichtung ergeben. Einer durch ein Grenzflächenprofil (Mikrorillen o.ä.) verursachten elastischen Deformation könnte die cholesterische Struktur ausweichen, indem sie bei einsetzender Verdrillung die Helixachse senkrecht zur Reibrichtung legt. Während die Moleküle an Orten homöotroper Orientierung günstig liegen, ergibt sich an Orten planarer Orientierung für diese Ausrichtung die geringste Deformation des Flüssigkristalls. Die Energiedifferenz dieser Konfigurationen liegt in der Größenordnung von 50nJ / cm² [279,280] (Abb. 81). Die Beobachtung der Fingerprinttextur bestätigt die senkrechte Ausrichtung der Helixachse zur Reibrichtung und läßt vermuten, daß auch im Falle der diskotischen Flüssigkristalle eine Orientierung des Direktors parallel zur Reibrichtung günstiger ist als senkrecht dazu.



Abb. 81 Der Orientierungseffekt feiner Rillen bzw. gerichteter Unebenheiten an der Oberfläche.
 Die Ausrichtung des nematischen Direktors senkrecht zu den Rillen (a) würde eine größere zusätzliche elastische Energie erfordern als parallel dazu (b).

Um sehr geringe Änderungen der homöotropen Orientierung beim Abweichen von der Inversionstemperatur zu untersuchen, wurden konoskopische Betrachtungen hinzugezogen. Dabei wurde offensichtlich, daß sich der Direktor bzw. die optische Achse zunächst senkrecht zur Reibrichtung neigt (Abb. 82). Die Fortsetzung dieser Neigung zur kompletten Verdrillung würde jedoch zu einer in Reibrichtung orientierten Helixachse resultieren, was der beobachteten Fingerprinttextur widerspricht.



Abb. 82 Konoskopische Betrachtung der N^{*}_D-Phase des **La95** im Temperaturbereich der Helixinversion. Bei einsetzender Verdrillung neigt sich die optische Achse senkrecht zur Reibrichtung, was auf eine Anisotropie der Randanbindung hinweist. Im Mikroskop wird oben mit unten vertauscht. Die Neigungsrichtung bei hohen Temperaturen entspricht der einsetzenden Linksverdrillung.

4.5.4. Beurteilung der Leitfähigkeitsanisotropie diskotisch nematischer Multiinsysteme

Mit der diskotisch cholesterischen Pentainverbindung **La95** können auf Grund der Helixinversion bei $T_i \approx 91.7^{\circ}$ C, anisotrope Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit, Doppelbrechung und Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur, und damit von der Orientierung des Flüssigkristalls zur Grenzfläche, qualitativ untersuchen werden (Abb. 83)





Akkurate Messungen der Ionenleitfähigkeit σ gestalten sich schwierig und erfordern eine hohe Reinheit des Flüssigkristalls, der dann mit einer definierten Menge Ionen versetzt werden kann. Zur Untersuchung der Leitfähigkeitsanisotropie wird auf die Anwendung von Orientierungsschichten durch amphiphile Substanzen wegen der möglichen Verunreinigung verzichtet. Beispielsweise wurde MBBA mit einer geringen Menge (1,4·10⁻⁴mol/l) Tetrapropylammoniumpikrat dotiert und im magnetischen Feld ausgerichtet. Dabei nimmt, wie in allen untersuchten Systemen, die mittlere Ionenleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, wobei die Leitfähigkeitsanisotropie $\Delta \sigma = \sigma_{II} - \sigma_{\perp}$ positiv ist [281,282]. Es sind auch kalamitsch nematische Systeme bekannt, in denen negative $\Delta \sigma$ Werte auftreten oder ein Vorzeichenwechsel mit der Temperatur stattfindet [283]. "Unter vielen gleichwertigen Schwimmern ist es schwer, zwischen den Längsseiten eines Pools zu wechseln, am Seniorenbadetag kann dies dem Trainierten jedoch leichter fallen, als mit ihnen zu schwimmen." Beweglichkeit der Ionen und Diffusionsgeschwindigkeit der nematischen Moleküle sind demnach am Vorzeichen der Leifähigkeitsanisotropie beteiligt. Grundsätzlich ist aber vorstellbar, daß ein geladenes, kugelförmiges Teilchen entlang des Direktors in der N-Phase besser vorankommt als senkrecht dazu und sich diese Verhältnisse in der N_D-Phase umkehren.

Angaben zur Anisotropie der Ionenleitfähigkeit in der N_D-Phase sind nur durch Messungen an zwei Triphenylenderivaten bekannt geworden, die ein positives $\Delta\sigma$ besitzen [284,285]. Bei den hier durchgeführten Messungen mit der Kapazitätsmethode konnte gleichzeitig auch die Wechselstromleitfähigkeit L registriert werden. Diese ist beim **La95** mit Werten unterhalb 1nS sehr klein und wird auf eine geringe Verunreinigungen durch Ionen zurückgeführt. In der N_D^* -Phase, deren Helixachse senkrecht zum Feld orientiert ist, nimmt L mit steigender Temperatur zu. In dieser Tendenz wird ein Minimum beim Erreichen der Inversionstemperatur T_i beobachtet, bei der eine homöotrop orientierte N_D -Phase zwischen den Elektroden der Zelle vorliegt, was auf eine negative Leitfähigkeitsanisotropie hindeutet (Abb. 84).



Abb. 84 Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit L in der N_D^* -Phase des La95. Mit steigender Feldstärke, wechselt die homöotrope zur planaren Orientierung, wobei sich die Leitfähigkeit erhöht. Das Anisotropieverhältnis L/L_s besitzt bei der Inversionstemperatur T_i ein Minimum, was auf eine negative Leitfähigkeitsanisotropie $\Delta \sigma$ der Multiinsysteme hinweist.

Die mit hohen Spannungen bei planarer Orientierung gemessene Leitfähigkeit L_s senkrecht zum Direktor steigt mit der Temperatur kontinuierlich an, ändert sich im Bereich der Helixinversion jedoch nicht. Wird die Spannung verringert, findet an der Inversionstemperatur T_i ein normaler Fréedericks-Übergang von der planar orientierten zur homöotrop orientierten N_D -Phase statt, bei dem die Wechselstromleitfähigkeit absinkt.

Werden die bei verschiedenen Spannungen bestimmten Leitfähigkeiten durch Ls dividiert, erhält man ein Anisotropieverhältnis der Wechselstromeigenleitfähigkeit $L/L_s \sim \sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$. Direkt bei der Inversionstemperatur weist L/L_s ein ausgeprägtes Minimum auf, aus dem sich bei der geringsten Meßspannung (0.1V) ein negatives ΔL von ca. 0.02nS für die diskotisch nematische Phase der Multiinstrukturen ergibt.

4.6. Enantiomere Dotierstoffe für diskotische Flüssigkristalle

Im Rahmen eines europäischen HCM-Programms (Human Capital and Mobility) wurde zusammen mit dem Chemiker Christopher Booth erstmals der Einfluß von Chiralität hinsichtlich der Induktion helikaler Strukturen in diskotisch nematischen Phasen durch chiral-racemische Mischungen untersucht. Dazu wurden die Enantiomere einer chiralen Pentain-Verbindung, (R,R,R,R,R)- und (S,S,S,S,S)-Hexadekyloxy{pentakis[4-(1-methylheptyloxy)-phenylethinyl]}benzol, synthetisiert. Die R-Form hat die Laborbezeichnung **CJBB16**, die S-Form **CJBB17**. Beide Verbindungen sind isotrop flüssig bei Raumtemperatur. Auch bei sehr schneller Abkühlung auf ca. -60°C trat weder in den reinen Verbindungen noch in Mischungen zwischen den Enantiomeren Kristallisation oder Mesogenität auf. Vergleicht man die strukturell verwandten Pentain-Verbindungen **La95**, **La145** und **CJBB16/17**, fällt auf, daß mit zunehmender Verzweigung in den Seitenketten und insbesondere dichter an den Kern verlagerten Asymmetriezentren die Organisation dieser Moleküle zu Flüssigkristallen oder kristallin-festen Phasen destabilisiert.

In Mischungsexperimenten mit bekannten diskotisch nematischen Multiin-Verbindungen stellten sich die Enantiomere **CJBB16/17** als gut geeignete chirale Dotierstoffe zur Induktion diskotisch cholesterischer Strukturen heraus. Die Abbildung 85 zeigt das Phasendiagramm zwischen der nematischen Hexain-Verbindung **B9** und dem R-Enantiomer **CJBB16**. Von niedrigen Konzentrationen bis etwa 15Gew% wird eine enantiotrope diskotisch cholesterische Phase beobachtet. Die Phase wurde anhand der Textur durch das Auftreten typischer Chiralitätslinien (Fingerprinttextur) im Konzentrationsbereich geringer Verdrillung und dem Auftreten von Schlierentextur und Grandjean-Textur bei hoher Verdrillung charakterisiert. Der Drehsinn der helikalen Struktur konnte sowohl nach der Methode von Berthault et al. [208] durch die Beobachtung der Dispersionsrichtung von weißem Licht beim Drehen des unteren Polarisators des Mikroskops als auch durch die Beobachtung selektiv reflektierten Lichts durch links- und rechts-zirkular Polarisatoren bestimmt werden. Beide Methoden zeigten, daß **CJBB16** linkshändige und **CJBB17** rechtshändige diskotisch cholesterische Strukturen induzieren.

Bei höheren Konzentrationen von **CJBB16** zwischen 15Gew% und 23Gew% verschwindet das enantiotrope Phasenverhalten und wird durch das monotrope Auftreten diskotisch cholesterischer Blauer Phasen ersetzt. Die bei hohen Temperaturen auftretende Blaue Phase erscheint als amorpher blauer Nebel und wurde als BP_DIII identifiziert. Durch vorsichtiges Abkühlen der BP_DIII mit 0.2°C min⁻¹ wird eine weitere Modifikation der Blauen Phase ausgebildet, die in Form von Einkristallen brillanter Farben (blau, grün, orange, rot) auftritt. Die Selektivreflexion an diesen Einkristallen ändert ihre Wellenlänge mit der Temperatur kaum. Diese Eigenschaft wird bei kalamitischen Verbindungen für die BPII-Modifikation beobachtet [79]. Oberhalb von 23-24Gew% verschwindet das flüssigkristalline Verhalten und es wird Kristallisation aus der isotropen Schmelze beobachtet. Das gleiche Phasendiagramm, allerdings mit rechtshändigen helikalen Strukturen, ergibt sich mit dem (S,S,S,S,S)-Enantiomer.

Die nematische Komponente (**B9**) besitzt einen Glasübergang bei $T_g \approx 48^{\circ}$ C, der es bereits in anderen Systemen erlaubte, die diskotisch nematische und cholesterische Phase und Strukturen der diskotischen Blauen Phasen in einem glasartigen Zustand zu konservieren (Kap. 4.10.2.). Auch hierbei gelang das Einfrieren der Einkristalle, was die Analyse ihrer Gittersymmetrie durch die Kossel-Methode ermöglichte, ohne daß eine aufwendige Temperierung vorgenommen werden mußte.



Abb. 85 Phasendiagramm zwischen chiraler Pentain-Verbindung **CJBB16** und dem diskotisch nematischen Hexain **B9**.

Eine Schwierigkeit bestand in der Ausbildung makroskopischer Einkristalle ausreichender Größe, die für die Kossel-Untersuchung notwendig sind. Da die Blauen Phasen in diesem System stark unterkühlt auftreten, ist durch Rekristallisation der Abkühlprozeß für das Wachstum der BP_D-

Ergebnisse

Einkristalle zeitlich begrenzt. Die Kristallkeimbildung findet spontan statt und ist unvorhersehbar. Dünne Proben mit gut gereinigten Grenzflächen wirken sich vorteilhaft auf die Unterdrückung der Kristallkeimbildung aus. Erst nach vielen Präparationen gelang die Ausbildung und das Einfrieren von BP_D-Einkristallen, welche für die Kossel-Methode geeignet waren. Die beobachteten Kosseldiagramme zeigen (110)- und (100)-Linien einer primitiv kubischen Gittersymmetrie in [011]-Orientierung (Abb. 86).



Abb. 86 Der Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Kosseldiagrammen deutet auf eine kubisch primitive Gitterstruktur für die bei tiefen Temperaturen auftretende Blaue Phase hin, die sich vornehmlich in einer [011]-Orientierung zur Grenzfläche ausbildet und bei einem isotropen Brechungsindex von n_{iso}=1.72 eine Gitterkonstante von ca. 250nm aufweist.

Um die Helixstruktur der induzierten N^{*}_D-Phase systematisch zu untersuchen, wurde die Modifizierte Grandjean-Cano Methode angewendet [205]. Aus den bisher gewonnenden Ergebnissen ist bekannt, daß für diese Untersuchungen insbesondere die Pentain-Verbindungen als nematische Matrix gut geeignet sind. Mit ihnen kann in der N^{*}_D-Phase am leichtesten eine planare Orientierung zustande gebracht werden, die zur Anwendung dieser Methode unerläßlich ist [204]. Als nematisches Lösungsmittel wurden die Pentain-Verbindungen **La0** sowie in geringerem Umfang **B6₂C₁₂** verwendet. Darüber hinaus gelang hierbei erstmals auch eine planare Orientierung der in einem nematischen Hexain (**B9**) induzierten, N^{*}_D-Phase. In der Abbildung 87 und 88 sind die Ergebnisse der Grandjean-Cano Messungen an den Systemen **CJBB16/17** in **La0** bzw. in **B9** dargestellt. Die absoluten Werte der cholesterischen Ganghöhe nehmen mit der Temperatur leicht ab. Die chiral induzierte Verdrillung beider Enantiomere ist erwartungsgemäß gegensinnig und findet mit demselben Verdrillungsvermögen statt.



Abb. 87 Mischungen der chiralen Dotierstoffe CJBB16 bzw. CJBB17 in der N_D-Pentain Verbindung La0. (a) Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe, (b) "helical twisting power".



Abb. 88 Mischungen der chiralen Dotierstoffe CJBB16 bzw. CJBB17 in der N_D-Hexain Verbindung B9. (a) Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe, (b) "helical twisting power".

Der Vergleich zwischen der Abbildung 87 und 88 zeigt, daß die nematische Phase der Hexain-Verbindung (**B9**) durch die chiralen Dotierstoffe besser verdrillt werden kann als die nematische Phase der Pentain-Verbindung (**La0**). Diese Differenz wird auf unterschiedliche Werte der elastischen Konstante für die Verdrillungsdeformation der nematischen Phase beider Verbindungen zurückgeführt (siehe Kapitel 4.5.3.).

Mit zunehmender Dotierstoffkonzentration erhöht sich die htp in diesen Systemen. Die Abbildungen 87b und 88b deuten diesen Umstand bereits an, die htp-Werte für die Mischungen mit geringer Dotierstoffkonzentration liegen über dem gesamten Temperaturbereich der cholesterischen Phase im Mittel etwas niedriger als die Werte für die höher konzentrierten Mischungen. Deutlicher wird dieses Verhalten bei höher konzentrierten Mischungen, worauf im folgenden noch eingegangen wird. Während im Kontaktpräparat zwischen **CJBB16/17** und **La0** keine Selektivreflexion auftritt, wird im Phasendiagramm zwischen **CJBB16** und **B9** (Abb. 85) dicht an der Mischbarkeitsgrenze von ca. 23Gew% sogar das Auftreten Blauer Phasen beobachtet. Die cholesterische Ganghöhe für hohe Konzentrationen konnte in diesem System durch Messungen der Selektivreflexionsspektren bestimmt werden (Abb. 90d). Da alle Mischungen eine negative dielektrische Anisotropie besitzen (Abb. 89), konnte die planare Orientierung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Wechselfeldes unterstützt werden.



Abb. 89 Temperaturabhängigkeit der DK für **B9** mit geringen Zusätzen der racemischen Mischung **CJBB16/17** (links). Mit steigender Konzentration des Racemats erhöht sich der Absolutbetrag der dielektrischen Anisotropie $|\Delta \varepsilon| = |\varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}|$ (rechts), was darauf hinweist, daß die chiralen Verbindungen selbst ein negatives $\Delta \varepsilon$ besitzen.

Bei senkrechtem Lichteinfall auf eine planar orientierte cholesterische Probe ergibt sich nach de Vries [63] der Zusammenhang zwischen Ganghöhe und Selektivreflexionswellenlänge $(\lambda = \overline{n} \cdot p)$, die über den mittleren Brechungsindex der cholesterischen Phase korrigiert wird. Für schräg zur Helixachse einfallendes Licht folgt das Selektivreflexionsmaximum dem Bragg-Gesetz (Abb. 90b). Sowohl der Brechungsindex der isotropen Phase (\overline{n}_{iso}) als auch der planar orientierten N^{*}_D-Phase ($\overline{n}_{ch/o}$) wurde über das Verhältnis der optischen Weglängen innerhalb der leeren und der gefüllten Zelle bestimmt, die mit der Fabry-Perot Methode ermittelt wurden (Abb. 90c).

$$\overline{n}_{iso} = \sqrt{1/3 \ (n_{||}^2 + 2n_{\perp}^2)} \ , \quad \overline{n}_{ch/o} = \sqrt{1/2 \ (n_{||}^2 + n_{\perp}^2)}$$
77

Aus der Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe (Abb. 90b) ergeben sich rechnerisch htp-Werte um 125 [mm·Gew%]⁻¹, die "helical twisting power" hat sich gegenüber den niedrigen Dotierstoffkonzentrationen in Abbildung 88 also mehr als verdoppelt. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß die bislang größte htp in der diskotisch cholesterischen Phase um die 260[mm·Gew%]⁻¹ beträgt (siehe Kapitel 4.10.).



Abb. 90 Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionsspektren der planar orientierten N^{*}_D-Phase (20.9Gew% CJBB16 in B9) bei senkrechtem Lichteinfall (a), sowie der Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion (b) exemplarisch bei einer Temperatur (EHC-Zelle, 4.32μm, 160Vpp, 50kHz). Temperaturverlauf sowohl des mittleren Brechungsindex in der isotropen Phase als auch der planar orientierten N^{*}_D-Phase (c), sowie der cholesterischen Ganghöhe (d).

Da der Dotierstoff selbst nicht flüssigkristallin ist und die N_D^{*}-Phase mit zunehmender Konzentration destabilisiert, die anisotropen Wechselwirkungen in der N_D-Phase also verringert, werden voraussichtlich auch die elastischen Koeffizienten der Mischungen erniedrigt. Hohe Dotierstoffkonzentrationen würden folglich zu geringeren Rückstellkräften in der nematischen Ordnung führen und die Chiralität könnte eine kürzere Ganghöhe induzieren. Mit steigendem Anteil der chiralen Komponente erhöht sich die Steigung der reziproken Ganghöhe über der Konzentration. Anhand einer chiral-racemischen Mischung wurde überprüft, daß die Steigung (bzw. htp) gleich bliebe, wenn nur die Chiralität (1/p), nicht aber die Zusammensetzung zwischen chiraler und nematischer Komponente variiert wird (Abb. 91).



Abb. 91 Konzentrationsabhängigkeit der Reziproken Ganghöhe für die Systeme CJBB17 / B9 und 20.8%(CJBB17 / CJBBrac) / B9. Die "helical twisting power" bleibt für das chiral-race-mische System konstant, demgegenüber steigt sie mit zunehmender Konzentration von CJBB17 in B9 an.

Über die chiralen Dotierstoffe **CJBB16** und **CJBB17** hinaus existieren bislang nur zwei weitere Klassen chiraler Dotierstoffe, deren htp ausreicht, um in einer geeigneten diskotisch nematischen Phase, diskotische Blaue Phasen zu induzieren (Vergleiche auch Kapitel 4.10.). Mit diesen enantiomeren Verbindungen konnten erstmals chiral-racemische Untersuchungen an cholesterischen Phasen diskotischer Flüssigkristalle durchgeführt werden. Der Einsatz solcher Verbindungen ermöglicht es die Chiralität eines Systems zu verändern, wobei der Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkristallphasen gering gehalten wird.

Brandneu sind die von Colin Nuckolls synthetisierten [228] und soeben erst hier in Kooperation mit ihm untersuchten Helicenderivate, von denen das kolumnare Chinon-Alkoxychinon Helicen (**BOA**) das bislang höchste Verdrillungsvermögen in einer diskotisch nematischen Phase aufweist. Bereits 10Gew% **BOA** sind ausreichend um alle drei Blauen Phasen in dem diskotisch nematischen Hexain **B9** zu induzieren. Je nach Temperatur ergab sich aus den Selektivreflexionsmessungen ein pc-Produkt von 3.5-4µm*Gew% (Abb. 92 und 94). Trotz des großen Syntheseaufwands stellte Colin Nuckolls sowohl die rechts- wie auch die linkshändigen Formen seiner Helicenderivate her. Aufgrund des starken Verdrillungsvermögens läßt sich annehmen, daß die enantiomeren **BOA**-Verbindungen besonders gut für chiral-racemische Untersuchungen zur Induktion helikaler Strukturen in diskotischen Systemen geeignet wären. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang die Feststellung, daß die racemische **BOA**-Mischung keine Mesophase mehr ausbildet, was auf die helikale Packung der Moleküle in den enantiomorphen, kolumnaren Strukturen zurückgeführt wird, die in dem Racemat nicht mehr stattfinden kann [228].


Abb. 92 Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionsspektren an der linkshändigen N^{*}_D-Phase einer Mischung aus 10Gew% BOA(-) in B9 bei senkrechtem Einfall linkszirkularpolarisierten Lichts. Die Grandjean-Textur wurde durch Anlegen eines geeigneten Wechselfeldes erreicht (10μm EHC, PI, 350Vpp).

Messungen zur Temperaturabhängigkeit des mittleren Brechungsindex und dessen Dispersion erfolgte durch Auswertung der in Transmission beobachteten Interferenzmaxima bei bekannter Schichtdicke (Abb. 93).



Abb. 93 Temperaturabhängigkeit des mittleren Brechungsindex bei 589nm für eine Mischung aus 10Gew%BOA(-) / B9 und dessen Dispersion, soweit sie anhand der Interferenzen in den Bereich kürzerer Wellenlängen verfolgt werden konnte (10μm EHC, PI).

In der isotropen Phase wird der Brechungsindex \overline{n}_{iso} mit fallender Temperatur größer, was sich im wesentlichen auf die steigende Dichte der Flüssigkeit zurückführen läßt. Beim Übergang in die Blauen Phasen ändert sich ebenfalls die Dichte des Materials, was zu einer sprunghaften Änderung des mittlere Brechungsindex führt. Im Temperaturbereich der Blauen Phasen erscheint der Brechungsindex temperaturunabhängig, erst beim Übergang in die N_D^{*}-Phase fällt er mit der Temperatur stark ab. Da die Indikatrix der N_D^{*}-Phase einen positiven optischen Charakter besitzt, könnte dieses Verhalten auf einen Orientierungseffekt der cholesterischen Struktur hindeuten, bei

dem sich die Helixachse mit abnehmender Temperatur zunehmend senkrecht zur Grenzfläche ausrichtet (planar orientierte N_D^* -Phase). Über $\lambda = \overline{n} \cdot p$ läßt sich aus der Wellenlängen des Selektivreflexionsmaximums und dem zugehörigen Brechungsindex die diskotisch cholesterische Ganghöhe errechnen, die bei 10Gew% **BOA**(-) in **B9** zwischen 350nm und 400nm beträgt und mit der Temperatur leicht zunimmt (Abb. 94).



Abb. 94 Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe für die linkshändige N_D^{*}-Mischung 10Gew% **BOA**(-) in **B9**.

In Kontaktpräparaten mit **B9** ließ sich mit den Helicenderivaten **TBOB** und **C12BQ** keine so starke Verdrillung erreichen, daß Selektivreflexion beobachtet werden konnte. Da sich mit den Pentainen erfahrungsgemäß leichter eine homogen planare Orientierung im Cano-Experiment erreichen läßt, wurde das **La0** als diskotisch nematische Matrix gewählt, um die induzierten N_D^* -Strukturen zu untersuchen und vergleichbare Werte für die pc-Produkte zu erhalten.

Viele Cano-Experimente wurden mit den Helicen/La0-Systemen ohne Erfolg wiederholt. Offensichtlich wirken sich diese chiralen Verbindungen in noch ungeklärter Weise derart auf das Randanbindungsverhalten aus, daß eine homöotrope Orientierung auch bei vergleichsweise kleinen Ganghöhen gegenüber der Schichtdicke bevorzugt bleibt und nur die Fingerprinttextur beobachtet werden konnte. Lediglich in einem Fall gelang die Erzeugung der planaren Textur, die zwei schlecht ausgeprägte Disklinationen im Cano-Experiment aufwies, aus denen sich die Ganghöhe abschätzen und mit den Abständen in der Fingerprinttextur vergleichen ließ (Abb. 95). Dabei wurde beobachtet, daß der Abstand der Fingerprintlinien von der Schichtdicke der Probe abhängt. Ist der Abstand der Grenzflächen zueinander groß, wird eine Linien-Textur enger Abstände beobachtet, die durch Vergleich mit dem Cano-Experiment als ungestörte Fingerprinttextur identifiziert wurde. Mit abnehmender Schichtdicke treten, unter zunehmendem Einfluß der Randanbindung, größere Abstände und geringere Doppelbrechung auf, bis unterhalb einer kritischen Probendicke die cholesterische Struktur zur homöotrop orientierten N_D-Phase aufgewunden wurde. Die Abstände der Fingerprintlinien, aus denen die N_D^{*}-Ganghöhen abgeschätzt wurden, weisen für alle drei Helicenderivate praktisch keine Temperaturabhängigkeit auf. Da diese Methode zur Bestimmung der Ganghöhe ungenau ist, liefert sie in Tabelle 8 nur einen qualitativen Vergleich zwischen den

Verdrillungsvermögen der drei Helicenderivate, aus dem das **BOA** eindeutig als die Verbindung mit der größten htp in der nematischen Phase des **La0** hervorgeht.



- Abb. 95 Temperaturabhängigkeit der N_D^{*}-Ganghöhe in Mischungen von C12BQ in La0, die aus den Abständen der Fingerprintlinien gewonnen wurde. Für die 2,18Gew%-ige Mischung konnten diese Werte durch ein Cano-Experiment verifiziert werden.
- Tab. 8 Vergleich der pc-Produkte f
 ür die (-)-Helicenderivate, die aus den Fingerprinttexturen der in La0 induzierten, linksh
 ändigen N^{*}_D-Phase abgesch
 ätzt wurden.



Die Induktion der cholesterischen Phase wurde ebenfalls in einer Mischung von 1Gew% **BOA**(-) in der kalamitisch nematischen Verbindung **ZLI1132** beobachtet, die helikale Struktur der N^{*}-Phase

ist ebenfalls linkshändig, das pc-Produkt ist mit ca. 50Gew%*µm jedoch um ein vielfaches größer (kleinere htp!) als in der diskotischen Matrix. Erwartungsgemäß wird die Klärtemperatur mit zunehmender **BOA**-Konzentration in der kalamitisch nematischen Phase stark herabgesetzt, und bereits bei geringen Konzentrationen (3-4Gew%) des chiralen Dotierstoffs wurde kein mesogenes Verhalten mehr beobachtet. Interessanterweise induzieren die in nematischen Flüssigkristallen gelösten enantiomeren Helicenmoleküle cholesterische Strukturen derselben Händigkeit, wie sie durch die helikale Struktur des chiralen Moleküls vorgegeben wird. Löst man jedoch die kolumnare Phase der enantiomeren **BOA**-Verbindung in einem längeren Alkan (z.B. 1:3 **BOA**/Dodekan), wird die Schlierentextur einer planar orientierten, nun lyotropen nematischen Phase beobachtet (Abb. 96).

Ausgehend von CD-Messungen, Untersuchungen an LB-Filmen und Überlegungen zu sterischen Packungseffekten wird für die Struktur der Kolumnen eine helikale Ordnung einheitlich orientierter Helicenmoleküle angenommen [286]. In dieser Anordnung bestünde ein resultierendes Dipolmoment entlang der Kolumnenachse. Werden die einzelnden Kolumnen aus dem hexagonalen Gitter herausgelöst, können sie sich gegeneinander verschieben und bilden als supramolekulare "Stäbchen" im Alkan ihrerseits die mesogenen Einheiten einer kolumnar nematischen (N_C) Phase [136]. Obwohl die Moleküle chiral sind und eine helikale Ordnung innerhalb der Kolumnen wahrscheinlich ist, wird <u>keine</u> Verdrillung in der N_C-Phase beobachtet. Möglicherweise bildet die Verpackung der chiralen Kolumnen in einer Alkan-Solvathülle einen sicheren Schutz vor chiralen Wechselwirkungen. Eine Kettenlängenvariation des Alkan-Lösungsmittels könnte in diesem Zusammenhang interessante weiterführende Untersuchungen darstellen.



Abb. 96 Textur der kolumnar-nematischen Phase einer ca. 1:3-Mischung **BOA**(+) in Dodekan bei etwa 50°C (T_{iso} ca. 75°C).

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß sich die Kolumnen der N_C-Phase parallel zum elektrischen Feld ausrichten, was für die postulierte polare Struktur spricht. Optisch können die homöotrop orientierten Schaltzustände bei positivem und negativem Feld nicht unterschieden werden. Ändert sich bei einer Dreieckspannung das Vorzeichen des Feldes, tritt oberhalb einer Schwellfeldstärke während der Umorientierung kurzfristig Doppelbrechung auf, die Textur blitzt hell auf. Erste Abschätzungen ergaben Schaltzeiten im Bereich 10-100ms. Genaue elektrooptische Untersuchungen bleiben den weiterführenden Arbeiten vorbehalten. Erwähnenswert erscheint die Beobachtung, daß bei tieferen Temperaturen (ca. 35°C), eventuell verursacht durch die zunehmende Viskosität, durch das E-Feld erreichte Orientierungszustände bei plötzlichem Abschalten des Feldes erhalten bleiben. Die Untersuchung dieses Speicherphänomens in polaren, lyotropen N_C-Phasen könnte ebenfalls ein interessantes Thema weiterführender Arbeiten sein. Untersuchungsergebnisse zu den durch **BOA** in **B9** induzierten diskotischen Blauen Phasen werden im Kapitel 4.10.3. vorgestellt.

4.7. Odd-Even Vorzeichenregel für diskotische Systeme

Diese Regel wurde 1977 von Gray / McDonnell aufgrund von Beobachtungen an kalamitischen Flüssigkristallen empirisch formuliert [287] und später durch van der Meer / Vertogen theoretisch begründet [288]. Darin stellen sie eine Beziehung zwischen dem Drehsinn der cholesterischen Helix, der absoluten Konfiguration des chiralen Zentrums und der Stellung dieses Zentrums innerhalb des Moleküls her. Diese Regel ist anhand der damals bekannten Verbindungen überprüft worden und besitzt bislang Gültigkeit für Moleküle der in Abbildung 97 dargestellten Gestalt.



Abb. 97 Molekülstruktur, für welche die Odd-Even Regel Gültigkeit besitzt. Der Kasten steht für beliebige Gruppen im Kernbereich.

Die Strukturvariation, welche die Regel berücksichtigt, besteht in der Anzahl der Bindungen die zwischen dem 1,4 substituierten Phenylkern und dem Chiralitätszentrum liegen. Bei den Molekülgruppen an Position X handelt es sich normalerweise um Methylengruppen, es können aber auch andere Atomzentren wie beispielsweise Sauerstoffether- oder Thioethergruppen auftreten. Offensichtlich besitzt diese Regel einen größeren Gültigkeitsbereich als ursprünglich angenommen [205]. So funktioniert sie auch bei Verbindungen, in denen der Phenylkern durch eine Cyclohexylgruppe ersetzt wurde [289].

Die Beobachtungen lassen auch eine Aussage über das Verdrillungsvermögen chiraler Verbindungen zu. Die "helical twisting power" ist demnach um so größer, je dichter sich das Asymmetriezentrum am Phenyl- bzw. Cyclohexylkern befindet. Abkürzend läßt sich diese Regel in einer magisch klingenden Formel ausdrücken: "SED ROD SOL REL". S und R sind die absoluten Konfigurationen, O und E stehen für eine gerade (even) bzw. ungerade (odd) Anzahl der Bindungen. D und L kennzeichnen eine rechtshändige (dextro) oder linkshändige (levo) induzierte cholesterische Struktur.

J.W. Goodby erweiterte diese Regel unter Berücksichtigung des Induktiven Effekts an der chiralen Verzweigung ferroelektrischer Flüssigkristalle, in der auch die Richtung der spontanen Polarisation

festgelegt wird. Gruppen, welche die Elektronendichte in der σ -Bindung zum asymmetrischen Kohlenstoffatom erhöhen (+I-Effekt), ändern die Regel nicht, elektronenziehende Gruppen hingegen (-I) führen zur Umkehrung der Regel [290].

Da einige der chiralen Multiinverbindungen dieselbe Anordnung des Phenylkerns und des Asymetriezentrums aufweisen, stellte sich die spannende Frage, ob sich die Odd-Even Regel auch auf diese diskotischen Verbindungen anwenden läßt. In der Tabelle 9 sind alle hier untersuchten chiralen Phenylethinyl-Pentaine mit einer auf den Klärpunkt bezogenen Angabe des reziproken pc-Produkts in diskotischen Systemen sowie der beobachteten und der vorhergesagten Händigkeit der cholesterischen Struktur zusammengefaßt.

Für alle Verbindungen, die als chirale Seitenkette eine Methyl-Alkyl Verzweigung enthalten, läßt sich die Odd-Even Regel mit den Beobachtungen vereinbaren. Bei der Helixinversionsverbindung **La95** stimmt die Regel mit der Händigkeit nur oberhalb der Inversionstemperatur überein. Das Pentain **La114**, welches einmal die stärker verzweigte chirale 3,7-Dimethyloktyloxy-Seitenkette enthält, widerspricht der Regel, für das **La145** hingegen, welches dieselbe Seitenkette fünfmal enthält, gibt sie das richtige Vorzeichen an.

Tab. 9 Händigkeiten der diskotisch cholesterischen Strukturen, die durch chirale Pentaine induziert werden. Bis auf die Verbindung La114 stimmen die vorhergesagten mit den beobachteten Händigkeiten überein. Zum Vergleich sind auch die reziproken pc-Produkte (htp) bei $T=T_k-5K$ angegeben.



			cholesterische Struktur		~1/(pc)
	A:	B:	Odd-Even Regel	Beobachtet	-1 -1 mm wt%
B4C $_5^*$	C4H9	0,,(8)	(S)-, o, levo	levo	-0.4
La114	C ₅ H ₁₁	0	(S)-, e, dextro	levo	-1.2
La95	0,,(8)	OC ₁₆ H ₃₃	(S)-, o, levo	Helix inversion	
La145	0~	OC ₁₆ H ₃₃	(S)-, e, dextro	dextro	+26.3
CJBB16	0 ^(R)	OC ₁₆ H ₃₃	(R)-, e, levo	levo	-125
CJBB17	0 ^(S)	OC ₁₆ H ₃₃	(S)-, e, dextro	dextro	+125

4.8. Selektivreflexion an der diskotischen cholesterischen Phase

Die Beobachtung der Selektivreflexion an chiral-nematischen Strukturen diskotischer Flüssigkristalle wurde im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur "helical twisting power" der chiralen Pentainverbindungen La145 und CJBB16 bzw. CJBB17 bereits erwähnt. Prinzipiell lassen sich durch alle in den Tabellen 10 und 11 aufgeführten chiralen Verbindungen oblater Molekülgestalt mit geeigneten diskotisch nematischen Phasen so ausreichend stark verdrillte Strukturen erzeugen, daß mit ihnen die interessante Erscheinung der Selektivreflexion auch an diskotischen Systemen untersucht werden kann.

Eine in diesem Zusammenhang bemerkenswerte Verbindung stellt das chirale Triphenylenderivat **DLT1** dar, welches aufgrund seiner besonderen flüssigkristallinen Eigenschaften, insbesondere der Ausbildung einer diskotischen Blauen Phase in Reinsubstanz (vgl. Kap. 4.10.), in dieser Arbeit unter verschiedenen Aspekten betrachtet wurde. Die Verbindung bildet oberhalb der Schmelztemperatur von 161°C eine breite kolumnare Phase bis 213°C aus, an der sich eine hochverdrillte cholesterische Phase anschließt. Abbildung 98a zeigt ein dendritisches Wachstum der kolumnaren Phase entlang eines Wärmegradienten aus der cholesterischen Phase heraus. Bevor sich beim Erwärmen wieder vollständig die cholesterische Phase ausgebildet hat, geht die kolumnare Textur in ein "Parkett"-ähnliches Muster über, zwischen dessen Linien charakteristische Abstände zu bestehen scheinen (Abb. 98b).



Abb. 98 a) Die kolumnare Phase des DLT1 wächst dendritisch in die cholesterische Phase hinein (ca. 208°C). b) Beim Tempern im Bereich der Phasenumwandlung *kolumnar-cholesterisch* bildet sich eine parkettähnliche Textur aus (210°C).

Der Übergang *nematisch-kolumnar* ist durch die Einführung zusätzlicher Ordnung vorstellbar und erinnert an den *nematisch-smektisch A* Übergang kalamitischer Flüssigkristalle. Insofern konnte das McMillan Modell zur Ausbildung smektischer Phasen [291] auch erfolgreich zur Beschreibung kolumnarer Strukturen erweitert werden, in dem die Dichtemodulation periodisch in zwei Dimensionen angenommen wurde [292]. Durch die Minimierung der freien Energie unter Berücksichtigung des McMillan Modells konnte ein theoretisches Phasendiagramm erzeugt werden, das die

Phasenumwandlungstemperaturen *kolumnar-nematisch-isotrop* in Abhängigkeit von der Länge der lateralen Seitenketten reflektiert [279].

Der Übergang *kolumnar-cholesterisch*, der in gewisser Weise dem Übergang *smektisch-cholesterisch* gleicht, wirft eine Frage auf, die zu beantworten weiterführenden Arbeiten vorbehalten bleibt: Wie ändert sich die molekulare Organisation beim Übergang der kolumnaren Struktur in die chiral-nematischen Phase? Lassen sich analog dem Auftreten intermediärer Twist-Grain Boundary-Strukturen (TGB) beim Übergang smektisch-cholesterisch in kalamitischen Flüssigkristallen [157,293] ähnliche Zwischenphasen auch in diskotischen Systemen nachweisen? In diesem Zusammenhang steht auch eine frühere theoretische Arbeit, die sich mit dem *nematisch-hexagonal kolumnar* Phasenübergang hinsichtlich der Änderung der elastischen Konstanten beschäftigt und Vermutungen über eventuelle dort auftretenden Zwischenphasen anstellt [294].

Die in Kontaktpräparaten beobachteten schematischen Phasendiagramme zwischen dem chiralen **DLT1** und den N_D-Verbindungen vom Multiin- (**La0**) und Triphenylen-Typ (**T6b8**) lassen erkennen, daß die nematische Phase vollständig mit der cholesterischen Phase des **DLT1** mischbar ist. Die kolumnare Phase des **DLT1** hingegen wird mit zunehmender Mischungskonzentration destabilisiert. Mit abnehmender **DLT1**-Konzentration verringert sich auch die Chiralität ($\propto 1/p$), was zur Folge hat, daß die Blaue Phase mit steigendem Anteil der nematischen Komponente allmählich verschwindet (Abb. 99).

Im Phasendiagramm zwischen **DLT1** und dem Truxenderivat (**SFX0**) besteht ebenfalls komplette Mischbarkeit zwischen der N_D - und der N_D^* -Phase, was erneut darauf hinweist, daß beide Strukturen derselben thermodynamischen Phase angehören. Die für das Truxen bekannten inversen kolumnaren Phasen [227] verschwinden zugunsten der isotropen Phase mit zunehmender **DLT1**-Konzentration. Anders als im **DLT1/La0**- und **DLT1/T6b8**-System wird hier eine starke Absenkung der Schmelztemperatur beobachtet. Bei einer 2:1-Zusammensetzung läßt sich die N_D^* -Phase bis Raumtemperatur abkühlen, ohne daß Kristallisation eintritt (Abb. 100).



Abb. 99 Schematische Phasendiagramme zwischen dem chiralen Triphenylenderivat (**DLT1**) und der nematischen Multiin- (**La0**) bzw. Triphenylenverbindung (**T6b8**).

Beim schnellen Abkühlen des **DLT1** entstehen aus der cholesterischen Phase kolumnaren Einkristalle, die charakteristische Formen einer hexagonalen Struktur aufweisen. Kann zur Struktur der D-Phasen nichts ausgesagt werden, wurden sie zur Unterscheidung numeriert.



Abb. 100 Phasendiagramm zwischen **DLT1** und dem Truxendrivate (**SFX0**).

Ein interessantes Ergebnis stellt das selektive Auftreten der temperaturabhängigen Helixinversion dar. Während in der Mischung mit dem nematischen Triphenylen eine monoton steigende Ganghöhe der rechtshändigen N_D^* -Phase mit zunehmender N_D -Komponente beobachtet wird, tritt in den Mischungen mit N_D -Verbindungen abweichender Kernstruktur in bestimmten Temperatur-Konzentrationsbereichen eine Helixinversion in der N_D^* -Phase auf. Hierbei wird in beeindruckender Weise deutlich, daß die Helixinversion bzw. die "helical twisting power" nicht einer isolierten Eigenschaft der chiralen Verbindung zugeordnet werden kann. Möglicherweise reicht die andersartige Kernstruktur aus, um eine geringfügige Änderung der mittleren Orientierung des **DLT1** in der nematischen Umgebung zu bewirken, wodurch eine ordnungsgradabhängige Kompensation zwischen Links- und Rechtsverdrillung stattfinden und eine Helixinversion auftreten kann.

Mit zunehmender **DLT1** Konzentration in der N_D-Phase erhält man N_D^{*}-Mischungen an denen linkshändige Selektivreflexion beobachtet werden kann (Abb. 101a). Bei einer 60Gew%-igen Mischung von **DLT1** in **La0** konnte die Ganghöhe einerseits optisch an einer gescherten Objekt-trägerprobe über die Selektivreflexion bei senkrechtem Lichteinfall ($\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$), andererseits mechanisch durch die Grandjean-Cano Methode im Bereich der Helixinversion gemessen werden (Abb. 101b).



Abb. 101 a) Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge λ_o = n̄ · p für unterschiedlich konzentrierte Mischungen DLT1 in La0. Für die 60Gew%-ige Mischung wurde die Ganghöhe der diskotisch cholesterischen Phase mit der Grandjean-Cano Methode im Bereich der Helixinversion gemessen. Den Werten der reziproken Ganghöhe (b) wurde das Modell einer ordnungsgradabhängigen "helical twisting power" (vgl. Kapitel 4.5.1, Gl. 74) angepaßt, in dem die Beiträge einer effektiven Verdrillungsstärke parallel (http) und senkrecht (https) zum lokalen nematischen Direktor als Fitparameter auftreten.

Die Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion, beobachtet an der planar orientierten diskotisch cholesterischen Phase, folgt der Bragg-Bedingung und verhält sich ebenso wie es von hochverdrillten cholesterischen Phasen kalamitischer Flüssigkristalle her bekannt ist [295]. Exemplarisch ist die Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion am Beispiel einer Mischung von 60Gew% **DLT1** in **La0** bei 99°C in Abbildung 102a dargestellt. Die planare Orientierung der N_D^* -Phase wurde durch Reiben der Grenzflächen und Scheren des Deckgläschens erreicht.

Durch die Anpassung der Bragg-Gleichung (Gl. 29) an die Meßwerte in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ (ein Vorzeichenwechsel bedeutet, daß Detektor und Lampe vertauscht werden) erhält man Daten für die Temperatur- / Wellenlängenabhängigkeit des mittleren Brechungsindex \overline{n} und die Selektivreflexionswellenlängen bei senkrechtem Lichteinfall ($\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$), wodurch sich auch die Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe errechnen läßt (Abb. 102b). Da bei tiefen Temperaturen kleine und bei hohen Temperaturen große Bragg-Wellenlängen gemessen werden, ist dem Temperaturverlauf der Brechungsindizes in entscheidender Weise die normale Dispersion des Materials überlagert. Die Multiinverbindungen zeigen starke Fluoreszenz und besitzen im nahen UV eine Absorptionsbande, wodurch sich der starke Anstieg des Brechungsindex hin zu kurzen Wellenlängen, die bei tieferen Temperaturen auftreten, erklären läßt.



Abb. 102 a) Winkelabhängigkeit der linkshändigen Selektivreflexion am Beispiel 60Gew%
DLT1/La0 bei 99°C zwischen Deckgläschen und Objektträger. b) Die bei vier Temperaturen gemessenen Winkelabhängigkeiten für unterschiedliche Konzentrationen des DLT1 liefern über die Bragg-Gleichung sowohl Werte der zugehörigen mittleren Brechungsindizes in der N^{*}_D-Phase, deren Temperaturabhängigkeit die Dispersion des Materials überlagert ist (○) als auch Daten über die cholesterische Ganghöhe (●).

Die aus der Bragg-Wellenlänger λ_o berechneten cholesterischen Ganghöhen p besitzt wegen der starken Dispersion von \overline{n} insbesondere bei den niedrigen Temperaturen außergewöhnlich kleine Werte und weisen eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf (8-9nm/K).

Die Synthese des **DLT1** und seine Verwendung als chiraler Dotierstoff ermöglichte erstmals die Beobachtung der Selektivreflexion in der chiral nematischen Phase diskotischer Moleküle über große Temperaturbereiche hinweg. In der Abbildung 103 wird anhand von zwei Mischsystemen verdeutlicht, wie sich die Bragg-Wellenlänge der Selektivreflexion innerhalb von 30K über den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums verschiebt.

Vergleichbare Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe bzw. Selektivreflexionswellenlänge wurden mit kalamitisch cholesterischen Systemen nur bei Annäherung an eine Phasenumwandlung hin zur smektischen Ordnung beobachtet [264]. Für die spektrometrischen Untersuchungen wurde das zwischen Objektträger und Deckgläschen gescherte N^{*}_D-Material temperiert und im Reflexionsmikroskop mit linkszirkular polarisiertem, weißem Licht beleuchtet. Das rückreflektierte Licht ist ebenfalls linkszirkular polarisiert und wurde mit dem Diodenarray Spektrometer durch das Auflichtmikroskop registriert (vgl. Abb. 36).

Ergebnisse



Abb. 103 Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionsspektren gescherter Proben bei normaler Inzidenz (Objektträger mit Deckgläschen) für (a) 45Gew% und (b) 29Gew% DLT1 in SFX0, beziehungsweise für (c) 20Gew% und (d) 30Gew% DLT1 in B9. In der Mitte befinden sich reflexionsmikroskopische Fotografien von der 50Gew%-igen Mischung DLT1 in La0 bei unterschiedlichen Temperaturen.

4.8.1. Beeinflussung der Selektivreflexion im elektrischen Feld

Diskotische Verbindungen, die Ester-Seitenketten enthalten, wie beispielsweise die nematischen Truxenderivate **X6n10** und **SFX0**, sowie die Zellobiose- und Triphenylenderivate **Z*8n11** und **DLT1** können durch den Beitrag der im Mittel senkrecht zur Molekülebene orientierten Carboxylgruppen eine positive dielektrische Anisotropie besitzen. Von kalamitischen Systemen her ist bekannt, daß sich die Helix der cholesterischen Phasen dielektrisch positiver Materialien oberhalb einer bestimmten Schwellspannung in einem sogenannten "phase-change"-Effekt [296] zur homöotrop orientierten nematischen Phase aufwinden läßt. Mischungen zwischen den genannten chiralen und achiralen diskotischen Verbindungen mit positivem $\Delta \varepsilon$ würden sich somit zur Untersuchung dieses Effekts in diskotisch cholesterischen Phasen eignen, zu dem bislang keine experimentellen Ergebnisse vorliegen und die ebenfalls Hinweise auf die elastische Verdrillungskonstante liefern könnten.

Sowohl die Multiinverbindungen mit Alkyl-Seitengruppen (z.B. B9) wie auch diejenigen mit Alkyloxy-Seitenketten (z.B. La0, CJBB16/17 oder La145) besitzen durch die große Polarisierbarkeit in der Molekülebene eine negative dielektrische Anisotropie. Sind ausschließlich solche Substanzen mit $\Delta \varepsilon < 0$ an der Ausbildung von N_D^{*}-Phasen beteiligt, kann die Helixachse parallel zu einem externen elektrischen Wechselfeld ausgerichtet werden, ohne daß dabei die Struktur der Helix gestört wird (Abb. 104). Die Ausnutzung dieser Eigenschaft zur Erzeugung planar orientierter N_D^{*}-Phasen wurde im Zusammenhang mit den vorangegangenen Selektivreflexionsmessungen besprochen (siehe Kapitel 4.6. und 4.8.). Im folgenden soll die Beeinflussung der Selektivreflexion durch das elektrischen Feld näher betrachtet werden. Wie bereits mehrfach erwähnt, orientiert sich die ND-Phase bevorzugt homöotrop zur Grenzfläche, eine reproduzierbare planare Randanbindung durch eine Behandlung der Oberflächen gelang bisher nicht. Wird die N_D-Struktur zur N_D^{*}-Phase verdrillt, ist die Helixachse zunächst parallel zur Grenzfläche orientiert. Oberhalb einer kritischen Probendicke findet ein Wechsel zur planar orientierten diskotisch cholesterischen Phase statt. Dennoch reicht diese offensichtlich weiche Randanbindung nicht zu einer vollständig senkrecht zur Grenzfläche orientierten Helix, was sich auf geringe Intensitäten und große Halbwertsbreiten der Selektivreflexionsmaxima (vgl. Abb. 60) auswirkt.



Abb. 104) Zur orientierenden Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes auf eine N_D^* Phase mit $\Delta \varepsilon < 0$. Bei E=0 soll eine schlecht ausgeprägte, planare Orientierung bestehen. Das Licht wird teilweise seitlich weggestreut, der Anteil des mit maximaler Wellenlänge rückgestreuten Lichts erhöht sich bei E≠0, das die planare Ausrichtung der N_D^* -Phase unterstützt.

Wie sich die Selektivreflexion unter dem Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes, das die Helixachse parallel zur Blickrichtung orientiert, verändert, zeigen die auflichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 105. Die Intensität des selektiv reflektierten Lichts erhöht sich mit dem Anstieg der angelegten Wechselspannung. Wegen der Farbadaption der Kamera geht aus den Fotos nicht deutlich hervor, daß sich auch die Wellenlänge zu höheren Werten verschiebt. An der unter dem Winkel θ zur Grenzflächennormalen geneigten Helix selektiv reflektiertes Licht ($\lambda = \overline{n} p \cdot \cos \theta$) ist dem direkt rückgestreuten Licht ($\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$) durch Mehrfachstreuung in der Probe beigemischt. Die Bragg-Wellenlänge nimmt mit der Feldstärke solange zu, bis eine weitere Verbesserung der planaren Orientierung durch das elektrische Feld nicht mehr möglich ist und die Wellenlänge sich dem Grenzwert $\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$ annähert (Abb. 106). Demgegenüber stehen elektrohydrodynamische Bewegungen innerhalb der Probe, die in Abhängigkeit von den viskoelastischen und dielektrischen Eigenschaften des Materials sowie der Frequenz und Art des angelegten Feldes Störungen der Grandjean-Textur bewirken können und den umgekehrten Effekt auf die Selektivreflexion ausüben würden [69].



Abb. 105 Ecke der Elektrodenflächen einer 10µm EHC Zelle (Polyimid beschichtet, gerieben), die mit einer N^{*}_D-Mischung aus 20.8Gew% CJBB16 in B9 gefüllt und im Auflichtmikroskop mit linkszirkular polarisierten Licht bei 42°C unter dem Einfluß einer 10kHz-Rechteckspannung von 50Vpp (links) und 160Vpp (rechts) betrachtet wurde.

Tatsächlich konnte durch eine entsprechende Verringerung der Feldfrequenzen eine Abschwächung der Reflexionsintensität erreicht werden. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden hohe Frequenzen gewählt, bei denen nur die Unterstützung der Grandjean-Textur, fernab von Instabilitäten, beobachtet wurde. Das Studium konvektiver Instabilitäten unter dem Einfluß elektrischer Felder in diskotischen Flüssigkristallen ist ein an sich interessantes Phänomen, über das in der Literatur bislang kaum berichtet wurde.

Die Messungen waren für dieselbe Substanz mit verschiedenen Proben reproduzierbar, mit derselben Zelle jedoch nicht reversibel, da die intensive Lichteinstrahlung erheblich zu einem schnellen Zerfall der Multiinverbindungen beiträgt. Während der Beleuchtung erhöht sich die Leitfähigkeit stark, und im Bereich des Lichtstrahls wurde die Klärtemperatur infolge der chemischen Zersetzung teilweise so sehr abgesenkt, daß an diesen Stellen isotrope Löcher in der Probe entstanden.



Abb. 106 a) Selektivreflexionsspektren mit relativen Intensitäten und (b) Bragg-Wellenlänge in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke.

Die Zersetzungsprobleme und die Tatsache, daß bis zum Auskristallisieren der stark unterkühlten N_D^* -Phase bloß eine begrenzte Meßzeit zur Verfügung stand, erlaubten nur sehr oberflächliche Experimente zum Verhalten der Selektivreflexion im elektrischen Feld. Diese konnten aber eindeutig einen elektooptischen Effekt durch die orientierende Wirkung des E-Feldes auf die diskotisch cholesterische Struktur mit negativer dielektrischer und negativer optischer Anisotropie nachweisen.

Dasselbe Verhalten wurde kürzlich zusammen mit Neil Gough auch an hochverdrillten kalamitisch cholesterischen Flüssigkristallen mit negativer dielektrischer Anisotropie beobachtet. In einer Zelle mit homöotroper Randorientierung konnte die N*-Phase durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Feldes vollständig von der fokalkonischen Textur ohne Selektivreflexion in die Grandjean-Textur mit Selektivreflexion umgeschaltet werden [297]. Da für kalamitische Verbindungen umfangreiche Erfahrungen hinsichtlich der Randorientierung bestehen, ist es vorstellbar, daß sich hochverdrillte, cholesterische Flüssigkristalle mit $\Delta \varepsilon < 0$ für reflektive Displays eignen, die keine zusätzlichen Polarisatoren benötigen. Solche einstellbaren selektiv reflektierenden Spiegel könnten auch für andere Bereiche, beispielsweise optische Modulatoren oder polarisierende, stimmbare Laserresonatoren, Bedeutung haben.

4.9. Glasartig erstarrte diskotisch cholesterische Flüssigkristalle

In jüngster Zeit ist durch die Entwicklung nahfeldmikroskopischer Methoden die direkte Beobachtung sehr geringer Grenzflächenmodulationen mit hoher lateraler Auflösung möglich geworden, und es wurden inzwischen einige Arbeiten veröffentlicht, die über Oberflächenuntersuchungen an thermotropen Flüssigkristallen berichten. Das statische Orientierungsmuster in unbegrenzten Flüssigkristallproben wird durch die Kontinuumstheorie der elastischen Deformation beschrieben [279]. In der Nähe der freien Grenzfläche tritt eine Konkurrenz zwischen Grenzflächen- und Volumenenergie auf. Grundsätzlich könnte die Topographie der freien Oberfläche von dem molekularen Orientierungsmuster im Volumen abhängen.

De Gennes und Yokoyama et al. konnten zeigen, daß im Bereich nematischer Defektstrukturen, die sich unter dem Einfluß magnetischer bzw. elektrischer Felder ausbilden, für die freie Oberfläche der Phase eine charakteristische Höhendeformation zu erwarten ist [298,299]. Nicht flache Topographien entstehen auch, wenn Defektlinien an der Grenzfläche beginnen oder enden [300]. Flüssigkristalle, die regelmäßige Defektstrukturen oder wiederkehrende Direktororientierungen aufweisen, sind für derartige Untersuchungen von besonderem Interesse, da die optisch beobachtbaren Periodizitäten die freie Oberfläche beeinflussen könnten und in diesem Fall durch die Nahfeldmikroskopie abbildbar sein sollten. Optische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen chiral-nematischer Phasen, die durch ihre helikale Struktur in Abhängigkeit von der Randanbindung eine Vielzahl periodischer Orientierungsfelder ausbilden, wurden anhand kalamitischer Verbindungen erstmals von Terris et al. durchgeführt [301]. Aufnahmen von Mikrotomschnitten erlaubten Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen Domänenstruktur im Volumen und der Modulation der Oberfläche [302,303]. Eine ausführliche Beschreibung der sich aus dem Zusammenspiel von Orientierungselastizität, Oberflächenspannung und Randanbindung ergebenden Direktorfelder, mit der die beobachteten AFM-Bilder erklärt werden können, findet sich in einer kürzlich erschienenen Arbeit [304].

Besitzen eine Reihe der hier untersuchten Verbindungen bereits als reine diskotisch nematische Flüssigkristalle einen Glaszustand, so wird dieser, nach dem *Prinzip der verschiedenen Teilchen*, in Mischungen mit weiteren Komponenten in der Regel stabilisiert, da die Keimbildung mit der Zahl unterschiedlicher Verbindungen, bzw. Konformere gehemmt wird [305]. Es überrascht nicht, daß mit der Chiralisierung der N_D-Phase, beispielsweise der Verbindungen **B9** oder **B6**₂C₁₂ durch Zellobiosederivate bzw. chirale Triphenylen- oder Multiinverbindungen, induzierte N^{*}_D-Phasen entstehen, die sich durch schnelles Abkühlen leicht in den Glaszustand überführen lassen. Die Präparationsmethode, welche hierbei angewandt wurde, wird im Kapitel 4.10.2. im Zusammenhang mit der Konservierung der Blauen Phase genauer beschrieben.

4.9.1. Abbildung der freien Oberfläche durch die Rasterkraftmikroskopie

Bei bekannter "helical twisting power" eines chiralen Dotierstoffs in einer geeigneten diskotisch nematischen Phase konnte anhand der Zusammensetzung die Periodizität in der diskotisch cholesterischen Mischung gezielt eingestellt werden. Auf diese Weise ließ sich die durch das AFM beobachtete Oberflächenperiode mit der cholesterischen Ganghöhe vergleichen, die zuvor durch die Grandjean-Cano Methode bestimmt wurde (Abb. 107). Dabei konnte für alle Untersuchungen eine Übereinstimmung zwischen der cholesterischen Ganghöhe im beobachteten Temperaturbereich und der doppelten Modulationperiode an der freien Oberfläche nachgewiesen werden. Ein direkter Vergleich ergibt sich durch Gegenüberstellung der mikroskopischen Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren und der mit dem AFM gemessenen Oberflächentopographie (Abb. 108).

Die Vergleiche zwischen den Resultaten kraftfeldmikroskopischer und optischer Untersuchungen zeigten, daß die wechselnde Orientierung in der diskotisch cholesterischen Phase, deren helikale Struktur in der Ebene der Substratfläche liegt (Fingerprinttextur), eine starke Höhenmodulation an der freien Oberfläche bewirkt, wobei die Minima mit den Orten homöotroper Orientierung zusammenfallen.



Abb. 107 Mit der Grandjean-Cano Methode bestimmte Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe p diskotisch cholesterischer Mischungen (0-1.24Gew% und ●-2.55Gew% Z*8n11 in B6₂C₁₂), die zur Untersuchung der freien Oberfläche mit der Rastersondenmikroskopie verwendete wurden.

Ergebnisse



Abb. 108 Polarisations- (oben) und kraftfeldmikroskopische (unten) Aufnahmen einer N_D^* -Probe (2,5Gew% Z*8n11 / B6₂C₁₂). Bereiche homöotroper Orientierung (schwarze Linien in der Fingerprinttextur) erscheinen an der Grenzfläche als Depressionen, Bereiche planarer Orientierung (helle Linien in der Textur) als Erhöhungen. Aus den Profilmessungen ergibt sich bei einer Probendicke von ca. 2.1µm eine Grenzflächenmodulation zwischen homöotrop-planar von ca. 25nm.

Solange sich das Material im flüssigkristallinen Zustand der fluiden N^{*}_D-Phase befindet, darf man annehmen, daß sich eventuelle Höhenunterschiede an der freien Oberfläche des Tropfens durch Diffusion ausgleichen und die Grenzfläche flach erscheinen sollte, abgesehen von Höhenunterschieden, die aus der Konkurrenz zwischen Grenzflächenenergie und elastischer Volumenenergie resultieren. Allerdings zeigten Berechnungen, daß diese viel zu gering sind (<1nm), als daß sie die alleinige Erklärung für die starken Oberflächenmodulationen im wachsartigen oder glasartigen Zustand des Flüssigkristalls bedeuten könnten [306]. Außerdem führen derzeitige Vorstellungen, die sich aus der Minimierung der Oberflächenenergie und elastischen Energie ergeben, zu einem Grenzflächenprofil mit konkaven Erhebungen und spitz zulaufenden Vertiefungen, die im Falle kalamitischer Systeme auch tatsächlich beobachtet werden (Abb. 109 rechts), besteht die cholesterische Struktur jedoch aus scheibenförmigen Molekülen, weist die freie Oberfläche genau das umgekehrte Höhenprofil auf (Abb. 109 links).



Abb. 109 (links) Grenzflächenmodulation, wie sie sich durch Konkurrenz der freien Volumenenergie und der Grenzflächenenergie an der Oberfläche einer cholesterischen Probe in der Fingerprinttextur ergeben könnte [304]. (Rechts) freie Oberfläche einer cholesterischen Probe diskotischer Moleküle (2.55 Z*8n11 / B6₂C₁₂), sowie ein Schnitt durch dessen Oberflächenprofil.

Analog zur thermischen Ausdehnung in kristallinen Festkörpern sollte in flüssigkristallinen Gläsern ebenfalls eine Anisotropie der Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$) bestehen. Nach meinem Wissen liegen in der bisherigen Literatur hierzu keine Angaben vor, und das im folgenden beschrie-

bene Experiment, welches den weiterführenden Untersuchungen vorbehalten bleibt, wäre somit von grundsätzlichem Interesse.

Werden Fragmente einer glasartig erstarrten, homogen orientierten nematischen Phase als Abstandhalter zwischen zwei Glasplatten gebracht (Abb. 110), ließen sich die Hauptausdehnungskoeffizienten des Materials ermitteln, indem die Abstände der Glassubstrate bei entsprechender nematischer Ausrichtung für verschiedenen Temperaturen interferometrisch sehr genau bestimmt werden.



Abb. 110 Zur interferometrischen Bestimmung der relativen Abstandsänderung der Glassubstrate mit der Temperatur und den daraus ermittelten Hauptausdehnungskoeffizienten eines nematischen Glases.

Einen nicht geringen Beitrag zur Höhenmodulation kann auch die Zunahme des Ordnungsgrades während der Abkühlung im Bereich hoher Viskosität oberhalb der Glastemperatur bewirken, wenn die Molekülschwerpunkte zwar der besseren parallelen Ausrichtung folgen können, eine Diffusion zur Ausgleichung von Dichteunterschieden und Höhendifferenzen jedoch gehindert ist.

Betrachten wir dazu rotationselliptische Moleküle mit den Radien a und b. Entsprechend des Ordnungsparameters S ergeben sich dann die effektiven Radien a_e und b_e des im zeitlichen Mittel betrachteten Moleküls, die den Hauptachsen des uniaxialen Ausrichtungstensors parallel orientiert sind (Abb. 111). Stellen wir uns vor, daß sich die Rotationsachsen dieser Körper um eine zur Grenzfläche parallel orientierte Helixachse drehen - diese Situation liegt in einer Fingerprinttextur vor. Schneiden wir diese Anordnung entlang der Helixachse, senkrecht zum Substrat, und betrachten seitlich die freie Oberfläche (Abb. 112). Dabei ändert sich die Projektion der Moleküle in Blickrichtung entsprechend ihrer Orientierung zur Grenzfläche, die durch den Winkel α angegeben wird, zwischen einem Kreis bei planarer Ausrichtung und verschiedenen Ellipsen mit maximaler Exzentrizität $\sqrt{a_e^2 + b_e^2}$ bei homöotroper Orientierung. Können die Moleküle bei hoher Viskosität zwar dichter zusammenrücken, ihre Position im Verband jedoch nicht mehr ändern, gibt die relative Abstandsänderung der Projektionslinien (Tangenten - vgl. Abb. 111c) auch die relative Änderung der Höhenunterschiede an der freien Oberfläche wieder.



b)

a) Berechnung der effektiven Radien a_e und b_e des im zeitlichen Mittel betrachteten, rotationselliptischen Moleküls. Aus dem Maier-Saupe Ordnungsparameter $S = 0.5 \cdot (3 < \cos^2\theta > 1)$ folgt der mittlere Streuwinkel θ um die gemeinsame Vorzugsrichtung \bar{n} :

$$\theta = \arccos\left(\sqrt{\frac{2 \cdot \mathbf{S} + 1}{3}}\right) \qquad 78$$

 a_e und b_e sind parallel zu den Hauptachsen des uniaxialen Ausrichungstensors orientiert und resultieren aus dem Abstand der Projektionstangenten über die Berührungsvektoren r_a und r_b , die durch θ festgelegt sind:

$$\beta_{a} = \arctan\left(\frac{a}{b} \cdot \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\right), \quad \beta_{b} = \arctan\left(\frac{b}{a} \cdot \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\right)$$
$$a_{e} = \left|\frac{a \cdot \cos\theta}{\sin\beta_{a}}\right|, \quad b_{e} = \left|\frac{b \cdot \cos\theta}{\sin\beta_{b}}\right|$$
79

- Durch die analytische Näherung S $\approx (1 0.98 \cdot T_r)^{0.22}$ werden die effektiven Radien und damit die Exzentrizität $\varepsilon = \sqrt{a_e^2 + b_e^2}$ des Rotationsellipsoids (Ausrichtungstensors) eine Funktion der reduzierten Temperatur $T_r = T / T_{NI}$.
- c) Der Abstand d der Tangenten parallel zur Grenzfläche ändert sich mit der Orientierung des Ausrichtungstensors (Winkel α). Mit steigender Temperatur wird d bei der homöotropen Orientierung (α=π/2) größer, für die planare (α=0) hingegen kleiner.

$$\beta = \arctan\left(\frac{b_{e}}{a_{e}} \cdot \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}\right), \qquad 80$$

$$d = 2 \cdot \left| \frac{b_e \cdot \cos \alpha}{\sin \beta} \right|$$
 81

Abb. 111 Temperaturabhängigkeit des Tangentenabstandes rotationselliptischer Moleküle, der senkrecht zu den Grenzflächen einen Einfluß auf die freie Oberfläche besitzen könnte.

Aus der Abbildung 111a sowie den Gleichungen 79 für die mittleren Molekülradien a_e und b_e geht hervor, daß sich im Falle kalamitischer Moleküle der Flüssigkristall entlang des Direktors mit zunehmendem Ordnungsgrad S (abnehmender Temperatur) ausdehnt und senkrecht dazu zusammenzieht. Im Falle diskotischer Moleküle drehen sich diese Verhältnisse um. Die fluide cholesterische Phase sollte nach jeder Temperaturänderung als flach angenommen werden, da die Moleküle noch diffundieren können und die Undulationen ausgleichen. Bei schneller Abkühlung in den Glaszustand könnten mit zunehmender Viskosität diese Kontraktionen und Expansionen erhalten bleiben, und ähnlich orogenetischen Senkungsgebieten der Erdkruste die freie Oberfläche des anisotropen Glases modulieren.



Abb. 112 Befänden sich alle Moleküle frei rotierbar auf festen Gitterplätzen, ergäbe sich für die helikale Struktur in Abhängigkeit von der Exzentrizität der Ellipsoide, die über den Ordnungsgrad eine Funktion der Temperatur darstellt, eine starke, annähernd sinusförmige Oberflächenmodulation (a und b). Im flüssigen Zustand werden diese theoretischen Höhenunterschiede durch Diffusion ausgeglichen. Bei ausreichend schneller Abkühlung in den Bereich hoher Viskosität könnte die Differenz zwischen zwei Höhenprofilen im Glaszustand erhalten bleiben (c).

Als konkretes Beispiel sei ein Molekül von 3.7nm Länge und 0.5nm Durchmesser angenommen, das eine cholesterische Phase mit einer Klärtemperatur von T_{NI} =102°C ausbildet. Wenn sich allein die Höhenunterschiede durch die Differenz der Ordnungsgrade bei einer Temperatur von 45°C und 44°C in den Glaszustand einfrieren ließen, ergäbe sich für eine 1µm dicke Probe das in der Abbildung 113 dargestellte Höhenprofil, in dem die Modulationsamplitude 18nm beträgt.

Im Rahmen des Modells resultiert die an dem glasartig erstarrten Flüssigkristall beobachtete Oberflächentopographie durch eine Fixierung der in dem Flüssigkristall bei Abkühlung vorgebildeten Nahordnung.



Abb. 113 Anschauliches Beispiel f
ür das orientierungsabh
ängige Schrumpfen der freien Oberfl
äche einer 1µm dicken, cholesterischen Probe durch Ordnungsgrad
änderungen w
ährend des Glas
übergangs (a=5Å, b=37Å, T_{NI}=102°C, ΔT=45°C-44°C).
α bezeichnet den Winkel zwischen Direktor und Grenzfl
äche.

Je nach Annahme der Temperaturdifferenz, aus denen die resultierenden Höhenunterschiede in das Glas konserviert werden, lassen sich mit diesem Modell unterschiedliche Werte für die Höhenmodulation berechnen. In der Regel sollten diese Temperaturdifferenzen jedoch klein sein und im Temperaturbereich der Verglasung liegen, da die notwendige Voraussetzung eine explodierende Viskosität darstellt, wie sie direkt an der Glasumwandlungstemperatur beobachtet wird.

Da sich bereits mit kleinen Temperaturunterschieden beträchtliche Höhendifferenzen an der Oberfläche berechnen lassen die den experimentell beobachteten Höhenunterschieden entsprechen, erscheint ein orientierungsabhängiges schrumpfen des Materials durch Ordnungsgradänderungen während des Glasübergangs als plausibel. Darüber hinaus stimmt, zumindestens bei kalamitischen Systemen, auch die genaue Form des resultierenden Oberflächenprofils mit den Beobachtungen übereinstimmt. Im Rahmen dieses Modells sollte die Kühlrate einen erheblichen Einfluß auf die Modulationshöhe besitzen. Tatsächlich konnte von Mario Thieme anhand von Twist-Disklinationen in der nematischen Phase eine solche Abhängigkeit beobachtet werden [306].

Im Falle diskotischer Ellipsoide (a/b<1) befinden sich nach der Rechnung die Vertiefungen an den Orten homöotroper Orientierung, was ebenfalls den experimentellen Beobachtungen entspricht. In der Abbildung 113 wäre das Oberflächenprofil der diskotisch cholesterischen Phase in Abhängigkeit von der Direktorotientierung (α) somit um $\pi/2$ phasenverschoben. Die gegenüber den kalamitischen Systemen abweichende Form des Oberflächenprofils (gradförmige Erhöhungen, gebogene Vertiefungen) wird auf eine Überlagerung anisotroper Ausdehnung zurückgeführt, die in erster Näherung von der Gestalt der mesogenen Moleküle (Länge a, Durchmesser b), einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\overline{\alpha}$ und dem Ordnungsparameter der nematischen Phase S abhängt (Gl. 82). Da die attraktiven Wechselwirkungen bei einer parallelen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle ihrer Wärmebewegung am stärksten entgegenwirken, wird bei einer Abkühlung des flüssigen Materials in den Zustand hoher Viskosität entlang dieser Richtung die größte Kontraktion erwartet. Unter dieser Annahme ergibt sich für die N_D-Phase eine positive und für die N-Phase eine negative Ausdehnungsanisotropie [307].

$$\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \overline{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right) \cdot S$$
⁸²

Mit dem Achsenverhältnis eines diskotischen Multiins von a/b ≈ 0.14 , einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten von $20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (vergleichbar dem von Benzol) und einer Anisotropie von $\Delta \alpha \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich bei einer Temperaturdifferenz von 5K ein Höhenunterschied von ca. 5nm/µm. Werte in dieser Größenordnung könnten die Form des Oberflächenprofils entscheidend verändern. Insgesamt darf angenommen werden, daß die Höhenmodulation der freien Oberfläche aus einem komplexen Zusammenwirken verschiedener Beriträge wie beispielsweise der Anisotropie der Diffusion, der thermischen Ausdehnung, der Viskosität, der Oberflächenspannung und der elastischen Volumenenergie resultiert.

4.9.2. Vergleich mit der freien Oberfläche eines kalamitischen Oligomers

Im vorherigen Kapitel haben wir gesehen, daß im Falle einer diskotisch cholesterischen Phase, deren Helixachse parallel zur Grenzfläche orientiert ist, die Oberfläche des glasartig erstarrten Materials derart höhenmoduliert ist, daß sich an Orten homöotroper Orientierung im Volumen breite Vertiefungen und bei planarer Orientierung spitz zulaufende Erhöhungen ergeben. Im Falle cholesterischer Strukturen kalamitischer Verbindungen könnte man entgegengesetzte Verhältnisse erwarten (Abb. 114).



Abb. 114 Die AFM-Messungen zeigen für das Höhenrelief der freien Oberfläche cholesterischer Strukturen diskotischer und kalamitischer Moleküle inverse Profile. Im Fall der N^{*}_D-Phase (links) konnte durch vergleichende Polarisationsmikroskopie die dargestellte Situation nachgewiesen werden. Ob sich die Orientierung bezüglich der Höhenmodulation im Fall der N^{*}-Phase kalamitischer Moleküle (rechts) umdreht, bleibt zu klären.

Die durchgeführten AFM-Untersuchungen sollten also einen Vergleich zwischen Oberflächenrelief und Volumenorientierung cholesterischer Systeme, kalamitischer bzw. diskotischer Moleküle erbringen. Als kalamitischer Glasbildner wurde ein zyklisches Siloxanoligomer mit chiralen Cholesterylseitengruppen verwendet (C4770L), das von Dr. F.-H. Kreuzer (Konsortium für elektrochemische Industrie GmbH der Wacker Chemie München) synthetisiert und uns freundlicher weise zur Verfügung gestellt wurde [308]. Das Zyklosiloxan bildet eine linkshändige cholesterische Phase aus, die Selektivreflexion bei ca. 700nm aufweist und bei 56°C glasartig erstarrt. Um cholesterische Materialien zu erhalten, deren Ganghöhe ausreichend groß ist, daß eine Fingerprinttextur im Polarisationsmikroskop beobachtet werden kann ($p > 5\mu m$], mußte das stark verdrillte, cholesterische Siloxan mit einer geeigneten nematischen Verbindung verdünnt werden. Hierzu wurde dem Siloxan 8Gew% des nematisches Seitengruppenpolymers **SP1** von Dr. S.J. Picken (Azo Nobel) zugemischt, das ebenfalls eine Glasstufe bei 44°C aufweist [309].

Um einen dünnen, möglichst ebenen Film zu erhalten, wurde die Mischung zwischen Objektträger und Deckgläschen zunächst in die isotrope Phase gebracht und anschließend schnell in den Glaszustand abgekühlt. Nachdem das Deckgläschen entfernt war, wurde die dünne Probe in den Temperaturbereich der cholesterischen Phase geheizt. Nachdem sich ausreichend große Domänen mit der gewünschten Fingerprinttextur ausgebildet hatten, wurde das Präparat erneut schnell abgekühlt um die Textur in den Glaszustand zu erhalten. An der freien Oberfläche der glasig erstarrten, kalamitisch cholesterischen Probe wurde tatsächlich die zu den diskotischen Systemen inverse Form des Oberflächenprofils gefunden, wie der Vergleich der AFM-Aufnahmen in Abbildung 115 zeigt.



Abb. 115 Topographie cholesterischer Fingerprinttexturen. (a) Diskotische N^{*}_D-Mischung aus 2.55Gew% Z*8n11 / B6₂C₁₂ - offener Tropfen auf Objektträger. (b) Kalamitische Oligomer/Polymer-Mischung (8Gew% SP1 in C4770L) offener, zwischen Deckgläschen und Objektträger präparierter Film, nach Zurücknahme des Deckgläschens und wiederholter Erwärmung in den flüssigkristallinen Zustand.

Dieses Ergebnis erweckte die Hoffnungen, daß sich auch für das kalamitische System kraftfeldmikroskopische Aufnahmen im Bereich der polarisationsmikroskopischen Doppelbrechungsbilder herstellen lassen, aus denen Klarheit über die in Abbildung 114 (rechts) dargestellte Vermutung für

den Zusammenhang zwischen Orientierung im Volumen und Höhenmodulation an der Oberfläche hervorgeht. Bei der Probe, an der dieser Vergleich gelang, wurde allerdings dieselbe Situation vorgefunden, wie sie auch die Beobachtungen an den diskotischen Systemen ergaben. Allerdings sind es nun spitz zulaufende Vertiefungen, die sich an Orten homöotroper Orientierung befinden und breite Erhebungen, die bei planarer Orientierung entstehen (Abb. 116).



Abb. 116 Vergleich zwischen kraftfeldmikroskopischer (a) und polarisationsmikroskopischer Betrachtung (b) der glasartig erstarrten Probe einer kalamitisch cholesterischen Oligomer/Polymer-Mischung (8Gew% **SP1** in **C4770L**).

Aus den Interferenzfarben des Doppelbrechungsbildes kann die Filmdicke der cholesterischen Probe auf ca. 2-3µm abgeschätzt werden. Es ist festzustellen, daß die Modulationsamplitude mit ca 1,8nm weitaus geringer ist als bei allen untersuchten diskotisch cholesterischen Oberflächen. Weshalb die doppelbrechenden, also planar orientierten Bereiche an der Oberfläche Erhöhungen ausbilden, ist unklar, widerspricht den Erwartungen aus Abbildung 114 bzw. Gleichung 81 und wird auch nicht durch die in [304] angestellten Betrachtungen zur Konkurrenz zwischen der elastischen splay-bend Volumendeformation und der Grenzflächenspannung erklärt. Es ist vorstellbar, daß die Dynamik der Polymerhauptkette bei der Abkühlung des flüssigkristallinen Materials einen erheblichen Einfluß auf die Kontraktionsanisotropie besitzen könnte und bei Experimenten mit makromolekularen Flüssigkristallen berücksichtigt werden muß.

Eventuell ist die Wahl eines kalamitischen Oligomersystems für diese vergleichenden Untersuchungen ungeeignet und sollte mit einem niedermolekularen kalamitisch cholesterischen System wiederholt werden, welches zum Zeitpunkt der hier durchgeführten Untersuchungen leider nicht zur Verfügung stand.

4.10. Blaue Phasen diskotischer Flüssigkristalle

Bei der Ausbildung flüssigkristalliner Strukturen ist die Chiralität ein sehr wichtiger Parameter. So induziert die Anwesenheit chiraler Moleküle im allgemeinen eine Verdrillungen der achiralen Phase. Spektakulär ist die Beobachtung, daß Chiralisierung zur Ausbildung zusätzlicher, thermodynamisch stabiler Phasen im Flüssigkristall führen kann. Beispiele für chiral induzierte Phasen in flüssigkristallinen Materialien sind die Twist-Grain Boundary Phase (TGB) und die Blauen Phasen (BPI, BPII und BPIII). Insbesondere die Blauen Phasen treten erst bei sehr starker Verdrillung auf, wenn die Ganghöhe der helikalen Struktur nur noch wenige hundert Nanometer beträgt.

Viele Anstrengungen wurden für die Entwicklung chiraler Dotierstoffe mit sehr hoher "helical twisting power" in kalamitischen Systemen unternommen. Diese Dotierstoffe zeigen allerdings eine geringe Löslichkeit und eine vergleichsweise niedrige htp in diskotischen Systemen. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit stand die Entwicklung von chiralen diskotischen Materialien, die unter anderem auch auf ihr Verdrillungsvermögen in der N_D-Phase hin untersucht wurden. Ausgangsverbindungen für diese Synthesen waren unter anderem viele Monosaccharide und Disaccharide. Bei einigen chiralen Dotierstoffen handelt es sich um Derivate der β -Zellobiose, die durch einfache Veresterung mit Alkankarbonsäuren bzw. durch Veretherung mit Alkanolen hergestellt werden können.

Solche Zellobioside bilden selbst oft hexagonal geordnete kolumnare Phasen [310,311]. Die "helical twisting power" einiger Homologe (**Z*8n10-n12**) war in der N_D-Phases des **B9** ausreichend hoch, daß erstmalig Selektivreflexion an diskotisch cholesterischen Strukturen beobachtet werden konnte und die diskotischen Blauen Phasen entdeckt wurden. Umfangreiche Synthesearbeiten zur Herstellung von Flüssigkristallen aus Kohlenhydraten sind von Dr. Volkmar Vill (Universität Hamburg) durchgeführt worden, der freundlicherweise das Perlauroylzellobiose Derivat **V205** zur Verfügung stellte, welches zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten das höchste Verdrillungsvermögen in der N_D-Phase besaß [18].

Untersuchungen zur Selektivreflexion an der N_D^* -Phase und zur Struktur der diskotischen Blauen Phasen wurden vorzugsweise an dem System **V205/B9** durchgeführt, da dieses Material in ausreichender Menge vorhanden war und in diesen Mischungen höchste Werte der htp gemessen wurden ($\approx 200 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{Gew}\%^{-1}$). Außerdem ist die Unterkühlung der blauen Phasen in diesen Mischungen geringer als in den übrigen BP_D-Systemen, die zum Zeitpunkt der Untersuchungen zur Verfügung standen. Alternativ konnte auch das kolumnare **Z*8n11** als chiraler Dotierstoff in der N_D-Phase des **B9** verwendet werden, welches in diesen günstigen Eigenschaften an zweiter Stelle stand.

Kürzlich wurden, in Zusammenarbeit mit Colin Nuckolls von der Columbia Universität in New York, enantiomere Helicenderivate als chirale Dotierstoffe in diskotisch nematischen Verbindungen untersucht, von denen die **BOA**-Helicenverbindung das bis zum heutigen Tage höchste Verdrillungsvermögen in der N_D-Phase aufwies (vgl. Kapitel 4.6.). Insgesamt stehen nun sieben chirale Verbindungen zur Verfügung, die sich als Dotierstoffe zur Induktion diskotischer Blauer Phasen

eignen (Tab. 10). In den Phasendiagrammen der kolumnaren Zellobioside mit den diskotisch nematischen Multiinverbindungen tritt bei Mischungen oberhalb von 20-25Gew% Dotierstoff nur noch eine isotrope Schmelze auf, die auch bei Unterkühlung keine mesogene Eigenschaften ausbildet und entweder als isotropes Glas erstarrt oder auskristallisiert. Das Phasendiagramm (Abb. 117) des kolumnaren Zellobiosederivats **V205** in der diskotisch nematischen Phase des **B9** zeigt bei niedrigen Konzentrationen der chiralen Verbindung eine enantiotrope diskotisch cholesterische Phase, deren rechtshändige helikale Struktur durch die Analyse des an einer gescherten Probe selektiv reflektierten Lichts bestimmt wurde. Mit steigender Dotierstoffkonzentration wird die cholesterische Phase zunehmend destabilisiert, bei ca. 10Gew% **V205** unterschreitet die Klärtemperatur schließlich die Schmelztemperatur der Mischung. Da die Reinverbindungen selbst unterschiedliche Phasen aufweisen, war entsprechend den Mischungskriterien [³¹²] auch keine kontinuierliche Mischbarkeit zu erwarten. Zwischen 12-17Gew% wird das monotrope Auftreten von drei Blauen Phasen beobachtet.



Abb. 117 Phasendiagramm des kolumnaren Zellobiosederivats V205 als chiraler Dotierstoff in der diskotisch nematischen Phase des B9. Die unterbrochene Linie repräsentiert die Schmelzkurve.

Die bei hohen Temperaturen auftretende Blaue Phase erscheint als amorpher blauer Nebel, der sich aus der isotropen Flüssigkeit herausbildet und wird anhand der Textur als BP_DIII identifiziert. Mit geringfügigem Kühlen und Heizen im Bereich der Klärtemperatur lassen sich offensichtlich durch Entmischung leichte Konzentrationsinhomogenitäten erzeugen, die eine schwammähnliche Textur der sonst homogen auftretenden BP_DIII zur Folge haben (Abb. 118a). Durch fortschreitendes Abkühlen mit kleiner Kühlrate (0.1 K/min) und langes Tempern der Probe können große, gut definierte Einkristalle der BP_DII und BP_DI erhalten werden (Abb. 118b,c).



Abb. 118 Polarisationsmikroskopische BP_D-Texturen einer Mischung aus 16Gew% V205 in B9;
(a) "Blauer Nebel" diskotischer Moleküle (BP_DIII), (b) BP_DII-Einkristall in [111]-Orientierung umgeben von BP_DIII, (c) Polykristalline BP_DI-Textur.

Um Informationen über den mittleren Brechungsindex \overline{n} und die Helixganghöhe zu erhalten, wurden zunächst Temperatur- und Winkelabhängigkeit der Selektivreflexionsmaxima in der N_D^{*}-Phase untersucht. Die negative dielektrische Anisotropie der nematischen Wirtsphase blieb auch nach Dotierung mit den Zellobiosederivaten für das diskotisch cholesterische Material erhalten. Die für die Messungen erforderliche planare Orientierung der N_D^{*}-Phase ließ sich somit durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes erreichen. Bei parallel zur Helixachse einfallendem Licht sollte nach de Vries Selektivreflexion mit der für dieses Material höchsten Intensität und größten Wellenlänge auftreten. In Abbildung 119a ist eine Zunahme der bei Rückstreuung beobachteten Selektivreflexionswellenlänge mit steigender Temperatur zu erkennen, was eine positive Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe bedeutet (Abb. 119b). Fällt das Licht nicht parallel zur Helixachse auf die Probe, verschiebt sich entsprechend der Bragg-Bedingung (Gl. 29) das Maximum im Selektivreflexionsspektrum mit zunehmendem Einfallswinkel θ zu kürzeren Wellenlängen λ (Abb. 119c). Wird λ^2 gegen sin² θ aufgetragen, ergibt sich aus der Bragg-Gleichung eine lineare Abhängigkeit, aus deren Steigung und Achsenabschnitt der mittlere Brechungsindex \overline{n} und die cholesterische Ganghöhe p berechnet werden kann (Abb. 119d).



Abb. 119 (a) Selektivreflexionsspektren bei Rückstreuung (θ=0) und (b) daraus errechnete Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe. (c+d) Winkelabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge für drei konstante Temperaturen. (N^{*}_D-Mischung: 15.95Gew%
Z*8n11 in B9. Zelle: 10µm EHC, PI, U=~100V, f=10kHz)

Der Drehsinn der helikalen Struktur in der diskotisch cholesterischen Phase wurde durch den Polarisationszustand des selektiv reflektierten Lichts bestimmt, in dem es durch Links- bzw. Rechtszirkularpolarisatoren beobachtet wurde.

Vergleicht man die "helical twisting power" der Zellobiosederivate (Tab. 10), besitzt die Verbindung mit der Decyloxycarboxyl-Seitenkette (**Z*8n11**) ein etwas stärkeres Verdrillungsvermögen als das Nonyloxycarboxyl-Derivat (**Z*8n10**). Im Kontaktpräparat zwischen dem **Z*8n12** und **B9** wurde keine Selektivreflexion sichtbaren Lichts mehr beobachtet, dessen htp ist also in jedem Fall geringer als die der beiden Homologen mit kürzerer Seitenkette. Beträchtlich steigern ließ sich das Verdrillungsvermögen durch die vollständige Veretherung der Zellobiose-Hydroxylgruppen zum Perlauroylzellobiosid **V205**.

 Tab. 10 Diskotische Verbindungen chiraler Molekülstruktur, die sich zur Induktion diskotischer Blauer Phasen eignen. Die Werte des pc-Produktes beziehen sich auf cholesterische Mischungen mit der N_D-Verbindung B9 bei T=T_{iSO}-6K und wurden über Messungen der Selektivreflexionsspektren ermittelt.

Verbindung	Übergangstemperaturen [°C]	pc [µm*Gew%]	Helixdrehsinn
CJBB16	Isotrop Flüssig	8.0	linkshändig
CJBB17	Isotrop Flüssig	8.0	rechtshändig
Z*8n10	D _{ho} 85 Iso	6.8	rechtshändig
Z*8n11	D _{ho} 90 Iso	6.7	rechtshändig
V205	D _{ho} 93 Iso	5.0	rechtshändig
BO A(-)	D _h 85°C Iso	3.8	linkshändig
BOA(+)	D _h 85°C Iso	3.8	rechtshändig

Durch langes Tempern lassen sich große Einkristalle der BP_DI- und BP_DII-Modifikationen erhalten, die dann im Auflichtmikroskop auf ihre Selektivreflexion hin untersucht werden konnten. Weil sich die Substanzen bei Hitze unter Beleuchtung offensichtlich chemisch zersetzen (Absenken der Klärtemperatur im Bereich der auf der Probe abgebildeten Leuchtfeldblende des Mikroskops), muß bei diesen Untersuchungen auf eine möglichst geringe Beleuchtungsintensität geachtet werden. Andernfalls wird in sehr kurzer Zeit allein durch den Einfluß des Mikroskoplichts die Blaue Phase zerstört. Abbildung 120 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexion an zwei BP_DII-Einkristallen (17Gew% **Z*8n11** / **B9**) bei senkrechtem Lichteinfall. Unter Berücksichtigung der Dispersion des isotropen Brechungsindex ($n_{rot} \approx 1.63$, $n_{grün} \approx 1.68$) besteht zwischen den Wellenlängen der Selektivreflexionsmaxima ($\lambda_{rot} : \lambda_{grün}$) nahezu das Verhältnis ($\sqrt{2}:1$), was auf Reflexe an den (100)- und den (110)-Gitterebenen hindeutet.

In der Versuchsanordnung kann eine direkte Reflexion an der periodischen Struktur nur dann beobachtet werden, wenn die entsprechenden Gitterebenen senkrecht zur Blickrichtung orientiert sind. Die Schichtnormale der reflektierenden Ebene fällt dann mit der Orientierung der Einheitszelle zusammen, wodurch sich die vollständige Indizierung der Reflexe ergibt und sich über die Bragg-Gleichung die Gitterkonstante der BP_DII aus der Selektivreflexionswellenlänge errechnet läßt.

$$a_{rot} = \frac{675 \text{nm}\sqrt{1+0+0}}{2 \cdot 1.63} = 208 \text{nm}$$
 $a_{grün} = \frac{496 \text{nm}\sqrt{1+1+0}}{2 \cdot 1.68} = 209 \text{nm}$

Schräg zur Blickrichtung orientierte Gitterebenen werden das einfallende Licht selektiv zur Seite weg reflektieren. Das transmittierte Licht enthält, bei der Wellenlänge des Selektivreflexionsmaximums, noch den Anteil mit gegensinniger Polarisation. Wird das Transmissionsspektrum an der unteren Grenzfläche der Probe reflektiert, kehrt sich die Polarisationsrichtung dieses Anteils um und kann, gefiltert durch den Zirkularanalysator, wie ein selektiver Bragg-Reflex geringerer Intensität erscheinen.



Abb. 120 Temperaturabhängigkeit der selektiven Bragg-Reflexion an zwei BP_DII-Einkristallen unterschiedlicher Orientierung (17Gew% Z*8n11 / B9, ● Heizen, ○ Kühlen). Das reflektierte Licht ist rechtszirkular polarisiert, was auf eine rechtshändige helikale Ordnung hinweist. Aus den Reflexen errechnet sich für die kubisch primitive Struktur (BP_DII) eine Gitterperiode von ca. 208nm.

Die Zuordnung der Reflexe ist dann nicht eindeutig, denn es können irreführende, rückreflektierte Transmissionsspektren auftreten, die wie Bragg-Reflexe aussehen und dem eigentlichen Reflexionsspektrum überlagert sind. Wird die Winkelabhängigkeit der selektiven Bragg-Reflexion untersucht, gilt diese Überlagerung nur bei bestimmten Azimutorientierungen des Laborkoordinatensystems gegenüber den periodischen Orientierungsmustern der kubischen Blauen Phasen. Winkelabhängigkeiten, die sich beliebigen Azimutorientierungen der Probe gegenüber konstant verhalten, identifizieren eindeutig Reflexe, welche an Gitterperioden entstehen, die parallel zur Probennormalen orientiert sind [313]. Reflexe, die von geneigten Gitterebenen herrühren oder durch Rückreflexion des Transmissionslichtes verursacht werden, ändern ihre Winkelabhängigkeit bei Rotation der Probe um ihre Normale (Abb. 121).



Abb. 121 Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion an drei unterschiedlichen Einkristallen. Vermutlich durch einen leichten Temperaturgradienten in der Probe verursacht, liegen sowohl Kristalle der BP_DI- als auch der BP_DII-Modifikation vor ($a_{II} \approx 208$ nm, $a_{I} \approx 340$ nm). Die gemessenen Werte sind gegenüber einer Azimutdrehung der Probe invariant und können somit eindeutig zugeordnet werden. Alternative Zuordnungen sind nur bei bestimmten Azimutstellungen möglich und ändern ihre Winkelabhängigkeit beim Drehen der Probe (15,8Gew% V205 / B9 Objektträger/Deckgläschen bei 52,3°C).

Der mittlere Brechungsindex \overline{n} und seine Dispersion sowohl der isotropen Phase als auch der Blauen Phasen wurden mit einer Interferenzmethode (Fabry-Perot) bestimmt. Dabei werden durch die Analyse der Interferenzen, die sich durch Reflexion an den Grenzflächen der Flüssigkristallzelle ergeben, Informationen über die optische Weglänge gewonnen, die zwischen den Begrenzungsflächen besteht. Die Werte von \overline{n} ergeben sich dann durch das Verhältnis der optischen Weglänge von leerer zu gefüllter Flüssigkristallzelle $\overline{n} = d_{LC} / d_0$. Für temperaturabhängige Messungen wurde die Zelle in einem Linkam-Heiztisch temperiert und mit dem Spektrometer durch ein Mikroskop ohne Polarisatoren beobachtet. Werden die Transmissionsspektren durch das Lampenspektrum korrigiert, treten oberhalb der Absorptionsbande bei ca. 400nm deutlich die Interferenzen hervor. In der Abbildung 122a sind die Transmissionsspektren der isotropen Flüssigkeit und der diskotischen Blauen Phase dargestellt, bis auf einen leichten Versatz der Interferenzen sind die Spektren identisch.

Die Absorption, die unterhalb von 450nm einsetzt, ist für die stark fluoreszierenden Multiin-Systeme eine charakteristische Eigenschaft. Im Bereich großer Wellenlängen 620-690nm wird der Brechungsindex durch Interpolation über etwa fünf oder sechs Interferenzmaxima als konstant angenommen. Für jedes Interferenzmaximum bei kürzeren Wellenlängen kann der Brechungsindex dann direkt bestimmt werden, auf diese Weise ergeben sich auch Hinweise auf die Dispersion des Brechungsindex, die erwartungsgemäß zur Absorptionsbande hin stark zunimmt. Abgesehen von einer konstanten Versetzung, sind die Dispersionskurven der Brechungsindizes in der isotropen Phase und in der Blauen Phase nahezu gleich (Abb. 122b, kleines Bild). Der Sprung des Brechungsindex beim Übergang von der isotropen Lösung in die Blauen Phasen in Abbildung 112b, wird auf die höhere Dichte des Flüssigkristalls gegenüber der isotropen Phase zurückgeführt [314].



Abb. 122 a) Zwei Transmissionsspektren für 16Gew% V205 in B9 im Temperaturbereich der isotropen Phase und der Blauen Phasen. Die Interferenzen ergeben sich durch Reflexion an den inneren Grenzschichten der Zelle, ihre Lage hängt mit dem Brechungsindex des Materials zwischen den Grenzschichten zusammen. b) Temperaturabhängigkeit und Dispersion des mittleren Brechungsindex der N^{*}_D-Mischung.

Kürzlich wurde in unserem Labor von Detlef Lötzsch eine chirale Triphenylen-Verbindung (**DLT1**) synthetisiert, die als erster diskotischer Flüssigkristall eine Blaue Phase in reiner Substanz ausbildet [315]. Triphenylene spielen eine wichtige Rolle in der Wissenschaft diskotischer Flüssigkristalle. Viele der ersten kolumnaren Phasen waren Triphenylene, die erste diskotisch nematische Phase wurde mit einem Derivat des Triphenylens entdeckt [316,16], und kürzlich hat man ihre besonderen Eigenschaften als photoleitfähige Materialien erkannt [317]. Nachdem Harald Bock an seinen neu synthetisierten Dibenzopyrenen erstmals ferroelektrisches Schaltverhalten in kolumnaren Phasen

beobachtet hat [138], konnten wir kürzlich auch über chirale Triphenylene berichten, die sich ebenfalls ferroelektrisch schalten lassen [315].

Blaue Phasen diskotischer Systeme sind bislang nur in Mischsystemen beobachtet worden. Die Blaue Phase des reinen **DLT1** bildet sich bei sehr hohen Temperaturen zwischen 217.5°C und 219°C oberhalb einer N_D^* -Phase (Abb. 123). Es wurde nur eine Modifikation beobachtet, und die vorläufigen Untersuchungen lassen sich mit der kubisch innenzentrierten Struktur der BP_DI Modifikation vereinbaren. Die hohen Umwandlungstemperaturen ließen eine eindeutige Zuordnung durch die Kossel-Methode, bei der über das Immersionsobjektiv ein thermischer Kontakt zwischen Probe und Mikroskop besteht, nicht zu. Die Textur zeigt hauptsächlich Einkristalle, die grüne Selektivreflexion von rechts zirkular polarisiertem Licht aufweisen, es treten aber einige rot reflektierende Einkristalle auf. In beiden Fällen nimmt die Wellenlänge der Reflexionsmaxima mit steigender Temperatur leicht ab (Abb. 125).



Abb. 123 Textur der rechtshändigen Blauen Phase des chiralen Triphenylens DLT1 (218°C).

Die grünen Reflexe werden den (200)-Ebenen der [001] orientierten, kubisch innenzentrierten Gitterstruktur der BP_DI zugeordnet. Die roten Reflexe lassen sich durch Transmissionslicht erklären, in denen der rechtszirkulare Anteil an den (110)-Ebenen [111]-orientierter Einkristalle seitlich weggestreut wurde und an der Probenunterseite unter Umkehrung der Polarisationsrichtung reflektiert wird.

Bei einer optimalen Orientierung der Einkristalle besteht zwischen den Wellenlängen der Reflexe bei gleichem Brechungsindex ein Verhältnis von $2/\sqrt{3} = 1.155$ (Abb. 124). Die Beobachtungen

stimmen damit überein. Der etwas größere Wert von ($\lambda_{rot} / \lambda_{grün}$) = 1.174 wird auf eine nicht ganz exakte [111]-Orientierung des Einkristalls zurückgeführt.



Abb. 125 Temperaturabhängigkeit der Bragg-Reflexe an Einkristallen unterschiedlicher Orientierungen in der Blauen Phase des **DLT1**. Das selektiv reflektierte Licht ist rechtszirkular polarisiert, was auf eine rechtshändige helikale Struktur hindeutet. Aus den Reflexen errechnet sich für die kubisch innenzentrierte BP_DI eine Gitterperiode von ca. 332±7nm.

Ein weiteres System diskotischer Blauer Phasen ergab sich mit den soeben erst durchgeführten Untersuchungen zum Verdrillungsvermögen enantiomerer Helicenderivate in der N_D-Phase. Im Vergleich mit allen bisherigen chiralen Dotierstoffen hält die kolumnare **BOA-**Verbindung in **B9** den absoluten Rekord. Die Bestimmung des pc-Produkts aus Selektivreflexionsmessungen ergab Werte zwischen 3,5 und 4,0µm*Gew% (vgl. Kapitel 4.6.). So ließen sich bereits mit 10Gew% **BOA** alle drei Modifikationen der Blauen Phase in **B9** induzieren. Da Colin Nuckolls beide Enantiomere,
leider in nur sehr geringen Mengen, synthetisiert hat, konnten Kontaktpräparate zwischen den Systemen **BOA**(+)/**B9** und **BOA**(-)/**B9** Systemen hergestellt werden, in denen lediglich der Enantiomerenüberschuß (ee) verändert wurde und sich sowohl die links- als auch die rechtshändigen Blauen Phasen bei derselben Temperatur beobachten ließen (Abb. 126). Die nichtverdrillte N_D-Phase der racemischen Mischung in der Mitte des Kontaktpräparats ist gegenüber den enantiomeren Mischungen um ca. 2K stabilisiert. Die Resultate der Kossel-Untersuchungen, aus denen sich eindeutig BP_DI- und BP_DII-Strukturen nachweisen ließen, werden in Kapitel 4.10.3. vorgestellt.



Abb. 126 Polarisationsmikroskopische Textur eines Kontaktpräparats zwischen den Mischungen 10Gew% **BOA**(+) in **B9** und 10Gew% **BOA**(-) in **B9** bei 52,5°C (d=40µm).

4.10.1. Elektrostriktion der Blauen Phasen

Zur Untersuchung von Deformationen, Umorientierungen und Phasenumwandlungen der kubischen Modifikationen BP_DII und BP_DI im elektrischen Wechselfeld wurde an einzelnen BP_D-Kristallen die Veränderung der Selektivreflexionsspektren mit der Feldstärke beobachtet (Abb. 127). Vollständige Messungen konnten wegen ihrer vergleichsweise geringen Leitfähigkeit nur mit den BP_D-Systemen **Z*8n11/B9** und **V205/B9** durchgeführt werden, bei den anderen Materialien mußten die Experimente wegen Kurzschlußbildung beim Anlegen des Feldes abgebrochen werden.

Der Reflex bei ca. 590nm in Abbildung 127a verschiebt sich mit steigender Feldstärke zu größeren Wellenlängen, was auf eine Aufweitung des Netzebenenabstandes hinweist. Bei negativer dielektrischer Anisotropie ($\Delta \varepsilon < 0$) ist dies nur möglich, wenn sich die kubisch innenzentrierte Struktur der BPI in [001]-Orientierung parallel zum elektrischen Feld befindet und Reflexion durch die (200)-Ebenen hervorgerufen wird. Die Reflexe bei ca. 690nm können der BP_DII zugeordnet werden. In Abbildung 127b treten Reflexionsmaxima bei ca. 610nm auf, die sich mit steigender Feldstärke jedoch zu kürzeren Wellenlängen hin verschieben, was darauf hinweist, daß die Struktur hierbei gestaucht wird. Eine Zuordnung dieses Reflexes in Rückstreuung zusammen mit dem beobachteten Verhalten für $\Delta \varepsilon < 0$ gelingt nicht. Unter der Annahme, daß sich der Reflex durch die Spiegelung des Transmissionsspektrums an der Probenunterseite ergibt, würde sich das Maximum durch seitliche Wegstreuung an den (110)-Ebenen der [111]-Orientierten BP_DII ergeben.



Abb. 127 Selektivreflexionsspektren von jeweils zwei Einkristallen der kubischen blauen Phasen bei senkrechter Betrachtung unter Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes (Rechteck, 1kHz). Die Verschiebung der Maxima ergibt sich durch die Änderung der Gitterperioden, wodurch sich die relative Deformation der Kristallstruktur bestimmen läßt. a) 17Gew%
Z*8n11/B9, d=25µm EHC, T=42,5°C. b) 17Gew% V205/B9, d=10µm EHC, T=46,4°C.

Trägt man die relative Wellenlängenänderung gegen das Quadrat der Feldstärke auf, zeigt sich ein linearer Zusammenhang für die Reflexe, die an BP_D-Einkristallen einer Mischungen aus 17Gew% **Z*8n11** in **B9** beobachtet wurden (Abb. 128b).



Abb. 128 Untersuchungen zur Deformation der kubischen Blauen Phasen im elektrischen Feld (17Gew% **Z*8n11** in **B9**). **a**) Änderung der Bragg-Wellenlänge für verschiedene Reflexe unterschiedlich orientierter Einkristalle der BP_DI und BP_DII. Die Selektivreflexion wurde bei senkrechtem Lichteinfall (θ =0°) im Auflichtmikroskop beobachtet. **b**) Elektrostriktion der Einkristalle, aus der Steigung der relativen Deformation wurden die Elektrostriktionskoeffizienten bestimmt.

Mit Kenntnis über die Orientierung der BP_DII-Gitterstruktur zum elektrischen Feld können die unabhängigen Komponenten γ_{1111} , γ_{1122} und γ_{2323} des in Kapitel 2.5.1. besprochenen Elektrostriktionstensors (Gl. 39) bestimmt werden, wenn bei der Deformation das Volumen der Elementarzelle als konstant angenommen wird

$$\gamma_{\nu} \cdot E^{2} = \frac{d_{\nu} - d_{\nu}^{o}}{d_{\nu}^{o}} \approx \frac{\lambda_{\nu} - \lambda_{\nu}^{o}}{\lambda_{\nu}^{o}} , \quad (\nu = hkl).$$
⁸³

$$\gamma_{1111} = \tilde{\gamma}_{[001]}, \quad \gamma_{1122} = -\frac{1}{2}\tilde{\gamma}_{[001]}, \quad \gamma_{2323} = \tilde{\gamma}_{[011]} - \frac{1}{4}\tilde{\gamma}_{[001]}$$
41

Für die Struktur der BP_DII ergibt sich aus den Beobachtungen ein vollständiger Satz der Koeffizienten, für die BP_DI konnte eine Zuordnung nur für die tetragonale Deformation entlang der vierzähligen Achse vorgenommen werden:

	Ϋ́[001]	Ϋ́[011]	γ ₁₁₁₁	γ ₁₁₂₂	Ύ2323	
BP _D II	-3,7	-7,8	-3,7	1,9	-6,9	$\cdot 10^{-16} \text{ m}^{2}/\text{V}^{2}$
BP _D I	7,6	-	7,6	-	-	"

Die Vorzeichen der Elektrostriktionskoeffizienten stimmen mit denen kalamitischer Systeme mit negativer dielektrischer Anisotropie überein, weisen jedoch Werte auf, die um etwa eine Größenordnung kleiner sind als in der kalamitischen BPII [117]. Allerdings ist auch die absolute dielektri-

sche Anisotropie der diskotischen Systeme mit $|\Delta \varepsilon| \approx 0.2$ um über eine Größenordnung geringer als in den kalamitischen Mischungen ($|\Delta \varepsilon| \approx 6-12$) [120].

Dieses Ergebnis überrascht nicht, wenn man sich vorstellt, daß die Deformation durch die Änderung der Orientierungsverteilung im elektrischen Feld stattfindet, wodurch sich ein anisotroper Anteil des dielektrischen Tensors entwickelt, über den das elektrische Feld an die Struktur gekoppelt ist. Dieser Anteil wird natürlich durch die maximal mögliche Anisotropie, dem $\Delta\epsilon$ der racemischen Mischung bestimmt, die in den elektrischen Feldterm der freien Enthalpie zur Beschreibung der Elektrostriktion mit eingeht [120]. Die dielektrische Anisotropie der molekularen Struktur läßt sich somit als der Hebel verstehen, über den das elektrische Feld das Muster der Orientierungsverteilung verzerrt.

Auffällig ist, daß die relative Deformation der BP_DII entlang der [011]-Achse bei gleicher Feldstärke wesentlich größer ist als entlang der [001]-Richtung. Offensichtlich ist die Struktur der BP_DII bezüglich Dilatation oder Kompression nicht so leicht zu deformieren wie durch eine Scherung. Die kalamitische BPII-Modifikation ist diesbezüglich gleichermaßen deformierbar. Da diese Aussagen durch Beobachtungen an nur einem diskotischen System getroffen wurden, wären weitere Untersuchungen an diskotischen Mischungen mit großen $|\Delta\varepsilon|$, in denen eine starke Kopplung an das elektrische Feld stattfinden kann, von Interesse.

An den Blauen Phasen des Systems V205/B9 wurden neben der Elektrostriktion auch feldinduzierte Phasenumwandlungen beobachtet (Abb. 129). Mit zunehmender Feldstärke verschob sich das Reflexionsmaximum der [011]-orientierten BP_DII zunächst zu geringeren, oberhalb von 4 V/µm zu größeren Wellenlängen, bis zu einer Wellenlänge, bei der keine weitere Veränderung mehr stattfand, was auf eine Phasenumwandlung entweder zur N_D^{*}-Phase oder zu einer feldinduzierten Struktur Blauer Phasen hindeutet. Bei abnehmender Feldstärke erscheinen verschiedene Reflexe. die der ND-Phase bzw. der BPDI-Struktur zugeordnet werden können. In einem Fall wird das Maximum durch den (200)-Reflex der [001] orientierten BPDI erklärt, die sich aus der Hochfeldphase gebildet hat. Der Reflex, der beim Ausschalten des Feldes bei 610nm zu liegen kommt, läßt sich unter der Annahme verstehen, daß sich der Reflex durch die Spiegelung des Transmissionsspektrums an der Unterseite der Probe ergibt, dann könnte sich ein Maximum durch seitliche Wegstreuung an den (110)-Ebenen der [111]-Orientierten BP_DII ergeben, eine direkte Reflexion an den (111)-Ebenen würde zum selben Resultat führen. Ein weiterer Reflex bei etwa 580nm, dessen relative Verschiebung insbesondere bei hohen Feldstärken einen nichtlinearen Zusammenhang zum Quadrat der elektrischen Feldstärke besitzt - was auf eine feldinduzierte Phasenumwandlung hinweisen könnte - kann nicht zugeordnet werden. Das Maximum ließe sich durch seitliche Reflexion an den (111)-Ebenen der [011] orientierten BP_DI erklären. Gemäß der Auswahlregeln sollte diese Reflexion für die kubisch raumzentrierte Struktur verboten sein. Eine alternative Erklärung der beiden zuletzt besprochenen Reflexe stellt die Anwesenheit einer kubisch flächenzentrierten Struktur dar, die sich metastabil beim Übergang aus der Hochfeldphase ausbildet. Eine

eindeutige Zuordnung der Reflexe und die gesicherte Klärung der Deformationen könnte durch die Wiederholung dieser Experimente bei gleichzeitiger Beobachtung mit der Kossel-Methode gewonnen werden. Allerdings setzen diese Experimente ein sehr aufwendige Temperierung der Probe und des Mikroskopobjektivs voraus. Weil die Blauen Phasen in diesen Systemen allesamt unterkühlt auftreten, stellte die Temperierung der Probe auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen neben der Zersetzlichkeit und der hohen Leitfähigkeit der Materialien die größte Schwierigkeit dar, und zur Durchführung der Experimente standen nur unabsehbar kurze Zeiträume zur Verfügung, bevor das Material durch Kristallisation erstarrte. Mehrfache Messungen der Elektrostriktion an dem selben BP_D-Einkristall waren mit diesen Mischungen praktisch unmöglich.



Abb. 129 Feldinduzierte Phasenumwandlungen und Deformationen der Blauen Phasen im elektrischen Feld, beobachtet in einer Mischung von 17Gew% V205 in B9. a) Änderung der Bragg-Wellenlänge unter dem Einfluß des elektrischen Feldes. b) Relative Wellenlängenänderung in Abhängigkeit von der quadratischen Feldstärke.

Ausgehend von den bekannten Experimenten an den Blauen Phasen kalamitischer Flüssigkristalle sind hiermit die erste Untersuchungen zum Einfluß des elektrischen Feldes an den entsprechenden Phasen diskotischer Systeme durchgeführt worden. Dabei konnte eine Elektrostriktion in den diskotischen Blauen Phasen nachgewiesen werden, und unter der Berücksichtigung der sehr kleinen negativen dielektrischen Anisotropie ergab sich für die Abschätzung der Koeffizienten des Elektrostriktionstensors eine Übereinstimmung mit den bekannten Werten kalamitischer Systeme. Ob die Formanisotropie der Moleküle einen Einfluß auf die Struktur der Blauen Phasen und ihr Verhalten im elektrischen Feld ausübt, kann durch die vorliegenden Ergebnissen nicht eindeutig entschieden werden und muß den weiterführenden Arbeiten vorbehalten bleiben.

4.10.2. Konservierung der Blauen Phasen in den Glaszustand

In dem Phasendiagramm (Abb. 117) des kolumnaren Zellobiosederivats **V205** in der nematischen diskotischen Hexain-Verbindung **B9** ist zu erkennen, daß die darin auftretenden Blauen Phasen - in einem bestimmten Konzentrationsbereich auch die N_D^* -Phase - allesamt monotrop erscheinen, also nur durch Abkühlen aus der isotropen Schmelze gebildet werden können. Ebenso verhält es sich in den Phasendiagrammen mit den übrigen chiralen Dotierstoffen, die sich zur Induktion Blauer Phasen eignen (Tab. 10).

Wie in Kapitel 4.2.3. bereits erwähnt, kann die nematische Phase des reinen Hexain **B9** durch sehr schnelles Abkühlen unterhalb der Schmelztemperatur in einen Bereich so hoher Viskosität gebracht werden, daß die nematische Phase über mehrere Monate in einem glas- oder wachsartigen Zustand bei Raumtemperatur konserviert bleibt. Insbesondere die kolumnaren Zellobiosederivate begünstigen, offensichtlich durch den Beitrag ihrer eigenen hohe Viskosität, das Einfrieren der cholesterischen Mischungen und der Blauen Phasen.



Abb. 130 Schematische Beschreibung zur Erzeugung von Präparaten glasartig erstarrter diskotischer Blauer Phasen und zur Situation des Präparats während der polarisationsmikroskopischen Betrachtung bzw. den Untersuchungen mit der Kossel-Methode. Auf dieselbe Weise wurden auch diskotisch cholesterische und diskotisch nematische Gläser erzeugt.

Zur Herstellung von Gläsern der diskotischen Blauen Phasen wurde das Material zunächst auf einem Deckgläschen mit Hilfe einer ausgezogenen und zugeschmolzenden Glaskapillare auf der Koflerbank dünn ausgestrichen - die Benetzung funktioniert gut, und die Substanz besitzt keinerlei Tendenz, sich nach dem Ausstreichen wieder zu einem Tropfen zusammenzuziehen, was auf eine geringe Oberflächenspannung der nematischen Phase hinweisen könnte. Nachdem sich innerhalb weniger Minuten die Oberfläche des Materials in der isotropen Phase - immer noch erwärmt durch die Koflerbank - glattgezogen hat, wird das Deckgläschen in den wohltemperierten Heiztisch gebracht. Dort überläßt man den Flüssigkristall für einige Zeit (gewöhnlicherweise ein paar Stunden) sich selbst, bis sich eine schöne Textur der Blauen bzw. cholesterischen Phase ausgebildet hat. Diese Temperierung muß bei Dunkelheit erfolgen, da sich das Hexain unter Lichteinstrahlung und Wärmeeinwirkung zersetzt. Nach dem Öffnen des Heiztisches bleibt nicht viel Zeit, daß Deckgläschen muß so schnell wie möglich gegriffen und mit der Rückseite auf die tiefkalte Oberfläche eines Metallblocks gelegt werden, der in einem Dewar mit etwas flüssigem Stickstoff bereitsteht (Abb. 130).

4.10.3. Untersuchung der BPD -Struktur mit der Kossel-Methode

Die Tatsache, daß sich die Molekülorientierung der diskotischen Blauen Phasen in einen Glaszustand konservieren ließ, ermöglichte es, ihre Strukturen durch die Kossel-Methode näher zu untersuchen, ohne das die dafür sonst nötige, aufwendige Probentemperierung durchgeführt werden mußte. So gelingt auch das Erstarren isolierter Einkristalle, die sich aus der isotropen Phase gebildet haben. Die Abbildung 131 zeigt einen BP_DI-Einkristall in [011]-Orientierung, was sich zum einen an seiner grünen Farbe zwischen gekreuzten Polarisatoren erkennen läßt und zum anderen durch seine Form ausgedrückt wird - zwei Ecken laufen etwas spitzer zu, wir werden dieser zweizähligen Symmetrie an etwas besser ausgebildeten Einkristallen im nächsten Kapitel noch begegnen. Die Farbe der BP_D-Einkristallen, die zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint, entspricht im wesentlichen der Selektivreflexionsfarbe, da der Linearanalysator auf den gegensinnigen, transmittierten Anteil des zirkular polarisierten Lichts keine Wirkung hat. Allerdings erscheint bei der Betrachtung in Transmission meistens ein schwer zu interpretierendes Gemisch aus den gegensinnigen zirkularpolaren Anteilen vieler Selektivreflexionsbanden, die in Reflexion nur bei diskreten Glanzwinkeln beobachtet werden können.



Abb. 131 Typischer [011]-Einkristall der BP_DI-Modifikation (17Gew% Z*8n11 in B9 T=42,5°C)

Zur Betrachtung der Kosseldiagramme wird das Deckgläschen mit dem glasig erstarrten Material, das die Kristallite der Blauen Phase enthält, mit der Unterseite nach oben auf eine Halterung gelegt,

so daß die freie Oberfläche des Glases unberührt nach unten in der Luft hängt. Auf diese Weise behält man sich weitere Untersuchungen der freien Oberfläche mit der Kraftfeldmikroskopie vor. Dann wird etwas Immersionsöl auf die Rückseite gegeben und das Präparat zunächst mit dem Immersionsobjektiv im orthoskopischen Strahlengang des Mikroskops in Transmission beobachtet, um einen schönen Einkristall gut in den Strahlengang zu plazieren. Anschließend kann durch Verwendung der Amici-Bertrand Linse das mit einem Monochromator versehende Auflicht-mikroskop auf den konoskopischen Strahlengang umgeschaltet und die Kosseldiagramme bei verschiedenen Wellenlängen betrachtet werden (Tab. 11). Mit welcher Effizienz sich Polarisationsmikroskopie, Kossel-Methode und Kraftfeldmikroskopie ergänzen, wird sich im folgenden Kapitel darstellen.

 Tab. 11 An BP_D-Einkristallen beobachtete und berechnete Kosseldiagramme f
ür jeweils zwei Orientierungen der Gitterstruktur bei verschiedenen Wellenl
ängen (Offener Tropfen, 17Gew% V205 in B9).

BP	DI	BP _D II			
[001] Orient	ierung [011]	[011] Orientierung [111]			
λ=651 nm	λ=652 nm	λ =539 nm	λ=605 nm		
A A	\bigcirc \Diamond				
λ =596 nm	λ=598 nm	λ =501 nm	λ =517 nm		
λ =540 nm	λ=542 nm	λ =474 nm	λ =467 nm		
	(200)				
λ =478 nm	λ =479 nm	λ=466 nm	λ =460 nm		

Aus der Gestalt der Kosseldiagramme können Informationen über die Gitterstruktur und die Gitterorientierung gewonnen werden. Jede Kossel-Linie, die durch die Bertrand-Linse in der

Brennebene des Mikroskops beobachtet wird, repräsentiert einen bestimmten Satz Gitterebenen (hkl). Diese Linien bzw. Ellipsen und Kreise verändern sich mit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Vergrößert man die Wellenlänge, verringert sich der Öffnungswinkel der Reflexionskegel (vgl. Abb. 45 Kapitel 3.4.3.) und die Kossel-Ringe schließen sich.

Die Wellenlänge $\lambda_{(hkl)}^{o}$ bei der ein Kossel-Ring gerade entsteht bzw. verschwindet, der Öffnungswinkel also Null wird, liefert zusammen mit dem Brechungsindex Werte für den Abstand der Netzebenen, an denen die Reflexion stattfindet. Durch einen Vergleich mit den berechneten Kosseldiagrammen können den beobachteten Kossel-Linien die Millerschen Indizes zugeordnet und die Gitterkonstante a für die kubischen BP_D-Modifikationen berechnet werden (Gl. 84).

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda_{(hkl)}^0}{2\overline{n}}$$
84

Eine Übersicht der an den induzierten diskotischen Blauen Phasen im System V205/B9 beobachteten Kosseldiagramme bietet die Tabelle 11. Bei langsamen Abkühlraten (0.1K/min) und langen Temperierungen (Stunden) bildeten sich die Einkristalle der BP_DI bevorzugt in [011]-Orientierung und im Falle der BP_DII-Struktur in [001]-Orientierung aus. Davon abweichende Orientierungen traten häufiger bei höheren Kühlraten auf, offensichtlich sobald sich keine Gleichgewichtsorientierungen der Blauen Phasen ausbilden konnten. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse aus den Kossel-Untersuchungen wird zusammen mit den Resultaten der kraftfeldmikroskopischen Untersuchungen dieser Blauen Phasen im nächsten Kapitel gegeben.

Ebenso wie beim V205/B9-System konnten die induzierten Blauen Phasen des erst kürzlich untersuchten BOA/B9-Systems durch schnelles Abkühlen in den Glaszustand konserviert werden. Genauere Untersuchungen zur Gitterstruktur der Blauen Phasen mit der Kossel-Methode ergaben, daß sowohl die BPDI wie auch die BPDII-Modifikation von den 10Gew%igen Mischungen ausgebildet werden. Wie bei dem V205/B9-System wurde auch hier bei langsamer Abkühlung eine bevorzugte Orientierung der BP_DII in der [111]-Orientierung, seltener in der [011]-Orientierung beobachtet. Die BP_DI-Einkristalle bildeten sich ausschließlich in der [011]-Orientierung aus (Abb. 132). Mit den Wellenlängen der (110)-Reflexe, die aus den Kosseldiagrammen erhalten wurden und dem mittleren Brechungsindex bei dieser Wellenlänge (vgl. Abb. 93) ergab sich für die BP_DII -Struktur eine kubische Gitterkonstante von $a = 251nm \pm 3nm$, was im Vergleich mit den bisher untersuchten diskotischen Blauen Phasen groß erscheint. Aufgrund der ebenfalls relativ großen BP_DI-Gitterperiode ließen sich mit abnehmender Wellenlänge die Kossel-Linien vieler (hkl)-Reflexe beobachten (Abb. 133). Aus den Wellenlängen der (200), (211) und (220)-Reflexe errechnet sich mit den Werten der mittleren Brechungsindizes eine mittlere Gitterkonstante für die kubisch innenzentrierte BP_DI-Struktur von a=430nm ± 3nm. Diese BP_D-Systeme könnten sich ebenfalls für rasterkraftmikropische Untersuchungen eignen, die aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt wurden.

BP_DII, [111]-Orientierung



 $\lambda_{110} = 587$ nm, $n_{587} = 1,655 \rightarrow a = 251$ nm ± 3 nm

Abb. 132 Kosseldiagramme, die an glasartig erstarrten BP_DII-Einkristallen bei unterschiedlichen Wellenlängen beobachtet wurden. Die Einkristalle orientieren sich bevorzugt mit der dreizähligen Symmetrieachse senkrecht zur Grenzfläche (9.59Gew% **BOA**(-) in **B9**, eingefroren bei T=53°C).

BP_DI, [011]-Orientierung



 \rightarrow a = 430nm ± 3nm

Abb. 133 Bei verschiedenen Wellenlängen beobachtete Kosseldiagramme der BP_DI-Einkristalle (9.59Gew% **BOA**(-) in **B9**, eingefroren bei 52,7°C).

Aus den optischen und kraftfeldmikroskopischen Untersuchungen an den diskotischen Systemen ergeben sich für die kubischen Blauen Phasen und die unmittelbar daran anschließenden cholesterische Phase, die in Tabelle 12 zusammengestellten Periodizitäten.

Frühere Untersuchungen an kalamitischen Systemen ergaben für die Verhältnisse von Gitterkonstante zu cholesterischer Ganghöhe $a_{BPoI}/p \approx 1.15$ -1.25 bzw. $a_{BPoII}/p \approx 0.75$ -0.84. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen eines Emulsions-Modells von Finn und Cladis [318]. Formal gesehen findet bei der Klärtemperatur eine Aufwindung der cholesterischen Struktur zur isotropen Flüssigkeit statt. Unter Berücksichtigung termodynamischer Größen wie Klärtemperatur, Umwandlungsenthalpie und Temperaturbereich der Blauen Phasen geht das Modell von einer Konkurrenz zwischen elastischer Verdrillungsdeformation und Grenzflächenenergie *nematischisotrop* aus. Bei diesem Wettbewerb führt die Minimierung der freien Energiedichte zu einer Phasenseparation, indem isotrope Tröpfen in der cholesterischen Phasen (BPI) bzw. aufgewundene cholesterische Tröpfchen in der isotropen Phase (BPII) emulgiert werden. In beiden Fällen wirkt die nematische Struktur als Emulgator zwischen den Phasen. In diesen Emulsionen bilden die Anordnung der Tröpfchen der jeweils inneren Phase die bekannten kubischen Strukturen aus. Dabei ergibt sich die Gitterkonstante durch den Abstand der Tröpfchen und ist proportional zur cholesterischen Ganghöhe an der Phasenumwandlung *cholesterisch-BP*. Für das Verhältnis zwischen Elementarlänge a und Ganghöhe p werden die Werte $a_{BPI}/p = 1.22$ bzw. $a_{BPII}/p \approx 0.8$ erwartet. Bezüglich der Phasenumwandlung zur BPIII-Modifikation wird angenommen, daß mit abnehmendem Radius der Emulsionströpfchen die weitreichende, regelmäßige Anordnung in eine unregelmäßige Verteilung übergeht, in der nur eine lokale Nahordnung dieser Tröpfchen besteht. In diesem Zusammenhang wird in [318] auch auf unveröffentlichte Ergebnisse von Sammon und Meiboom hingewiesen, in denen ein möglicher kontinuierlichen Übergang *BPIII-isotrop* erwähnt wird.

Tab. 12 Ganghöhe der diskotisch cholesterischer Mischungen (p) nahe der Umwandlung zur Blauen Phase, sowie die Gitterperiode a der BP_DI und BP_DII für die untersuchten Systeme. Die Werte stellen Mittelwerte aus allen optischen und kraftfeldmikroskopischen Beobachtungen dar. Die meisten Untersuchungen wurden am System V205/B9 durchgeführt.

	Ganghöł				
System:	N_D^*	BP _D I	BP _D II	a_{BP_DI}/p	a_{BP_DII}/p
BOA (+),(-) _{10%} / B9	$p = 400 \pm 10 nm$	a = 430±8nm	$a = 251 \pm 6nm$	1.08±0.04	0.63±0.04
Z*8n11 _{17%} /B9	p = 390±10nm	a = 360±8nm	a = 220±5nm	0.92±0.04	0.56±0.03
V205 _{17%} / B9	$p = 350 \pm 8 nm$	$a = 340\pm5nm$	a = 209±3nm	0.97±0.03	0.59±0.02
CJBB16,17 _{21%} / B9	$p = 400 \pm 10 nm$	-	$a = 250\pm5nm$	-	0.62±0.02
DLT1	DLT1 p = 342±15nm		-	0.97±0.05	-
				0.99±0.04	0.60±0.03

Ebenso wie bei den kalamitischen Systemen ist die BP_DI -Gitterkonstante etwa anderthalb mal so groß wie die BP_DII -Periode. Die hier an den diskotischen Systemen beobachteten Verhältnisse von BP_D -Gitterkonstante zu cholesterischer Ganghöhe weichen in ihren Beträgen etwas von den Vorhersagen des Emulsionsmodells für kalamitische Systeme zu kleineren Werten hin ab. Da die Radien der Emulsionströpfchen über die Konkurrenz zwischen Grenzflächenenergie und elastischer Verdrillungsenergie mit der elastischen Konstante K₂ zusammenhängen und um so kleiner werden, desto größer K₂ wird, könnten die veränderten Relationen zwischen den elastischen Konstanten beim Übergang vom prolaten zum oblaten Flüssigkristallmolekül für die Abweichungen verantwortlich sein.

4.10.4. Abbildung der freien Oberfläche durch die Rasterkraftmikroskopie

Einkristalle der diskotischen Blauen Phasen, in offenen Tropfen von **V205/B9** - Mischungen auf einem Deckgläschen erzeugt und in den Glaszustand konserviert, konnten zunächst von der Rückseite des Deckgläschens aus durch die Polarisationsmikroskopie und die Kossel-Methode charakterisiert werden (Abb. 130 Kapitel 4.10.2.). Danach wurden die Präparate gut verpackt mit der Bahn nach Halle (Saale) gebracht und in der Arbeitsgruppe von Prof. Alfred Saupe (MPG "Flüssigkristalline Systeme") zusammen mit Anton Hauser und Mario Thieme die freie Oberfläche der glasartig erstarrten Materialien durch die dynamische Rasterkraftfeldmikroskopie (tapping mode atomic force microscope - dAFM) untersucht (Abb. 134).

Die mit den optischen Methoden erhaltenen Informationen über die BP_D -Präparate, insbesondere zur Gittersymmetrie und Gitterorientierung der kubischen Blauen Phasen, ermöglichten bedeutende Rückschlüsse auf die mit dem AFM beobachteten Topographien. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind auch die polarisationsmikroskopischen Eindrücke, die zu Anfang aller Untersuchungen während der Probenpräparation gewonnen wurden. Für die Höhe des in den Glaszustand überführten Flüssigkristallfilms ergeben sich aus den AFM Messungen typische Werte zwischen 5 und 10 μ m.

Dynamische Kraftfeldmikroskopie



Abb. 134 Die Topographien der freien Oberflächen zuvor mit optischen Methoden charakterisierter, glasartig erstarrter BP_D-Proben (Abb. 130), wurden mit der dynamischen Kraftfeldmikroskopie untersucht (vgl. Kapitel 2.10.).

Beim Abkühlen des noch flüssigkristallinen Materials (17Gew% **V205/B9**) erscheint der "Blaue Nebel" (BP_DIII) direkt aus der isotropen Phase als tiefblaues, homogenes Gebiet hoher optischer Aktivität. Beim Abkühlen wird die blaue Färbung der BP_DIII heller und leicht gelblich, es tritt in ihr eine sehr starke Fluktuation auf. Wegen der bei Annäherung an den Glaszustand bereits hohen

Viskosität der BP_DIII wachsen die BP_DII-Kristalle, im Gegensatz zu den bislang untersuchten kalamitischen Systemen, sehr langsam aus dem "blauen Nebel" heraus, was darauf hindeutet, daß die Unterkühlung der BP_DIII in diesen diskotischen Systemen möglich ist. Mit sehr kleinen Kühlraten (ca. 0.5K/Stunde) können aus den zunächst beinahe kreisrunden Kristallkeimen große und gut orientierte BP_DII-Einkristalle mit dreieckiger Morphologie entstehen. In der Abbildung 135a ist erklärt, wie sich die Flächen geringerer Verschiebungsgeschwindigkeiten im Laufe des Kristallwachstums relativ ausdehnen, während Flächen mit größeren Verschiebungsgeschwindigkeiten kleiner werden und schließlich verschwinden. Die endgültige Wachstumsform des Kristalls wird daher von den Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten begrenzt. Anhand der Geometrie und des Habitus der BP_DII-Einkristalle (Abb. 118) läßt sich vermuten, daß diese Modifikation entlang der vierzähligen [001]-Achsen am schnellsten auswächst, sich die (111)-Flächen durchsetzen und schließlich die {111}-Form der kubischen Kristallklasse ausbilden (Abb. 135b).



Abb. 135 a) Zur Kinematik des Kristallwachstums am Beispiel des Alauns nach K. Spangenberg [319]. Ausgehend vom Zentrum des Keims repräsentieren die Linien Kristallfacetten nach fortschreitender Wachstumsdauer. Die schneller wachsenden Flächen werden allmählich eliminiert, bis nur noch die (111)-Flächen übrig bleiben. b) {111}-Form (Tetraederform) des kubischen Kristallsystems.

Daß es sich bei den dreieckigen Flächen in Abbildung 136a tatsächlich um die (111)-Flächen kubisch primitiver Strukturen (sc) handelt, wird aus dem daran beobachteten Kosseldiagramm sichtbar (Abb. 136b,c). Der Vergleich mit den berechneten Kosseldiagrammen in Tabelle 3 ergibt für die beobachteten Einkristalle eine kubisch primitive Gittersymmetrie in [111]-Orientierung. Die Linien, die sich bei kurzer Wellenlänge überschneiden, können nur den (100)-Reflexen des kubisch primitiven Gitters zugeordnet werden. An den Überschneidungspunkten öffnen sich, in Abbildung 136c schwach zu erkennen, bei λ =496nm die Kossel-Ringe der (110)-Reflexe, woraus sich eine Gitterkonstante von a=210nm ergibt (vgl. Tab. 12).



Abb. 136 **a**) Mikroskopbild der im Glaszustand konservierten BP_DII-Einkristalle zwischen gekreuzten Polarisatoren. An diesen Kristallen in Reflexion beobachtete Kosseldiagramme bei (**b**) λ =560 und (**c**) 480nm (17Gew% **V205** in **B9**).

a)

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen, die im Bereich der dreieckigen Einkristalle gewonnen wurden, zeigen neben regellos verteilten Unebenheiten eine periodische Oberflächenmodulation mit hexagonaler Symmetrie (Abb. 137a). Zur Hervorhebung dieser Gitterstruktur wurden in dem Rohdatenbild Punkte an die Stellen gezeichnet, an denen sich die regelmäßigen Vertiefungen befinden. Die Struktur der Einkristalle erscheint stark gestört, deutlich lassen sich in der schematischen Darstellung des beobachteten Gitters (Abb. 137b) die für Realstrukturen typischen Korngrenzen und Stapelfehler erkennen. Über die hexagonale Oberflächenmodulation läßt sich die Gitterkonstante a der sc-Struktur aus den Abständen der Punkte entlang der Gitterlinien bestimmen, indem sie mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ multipliziert werden. Der mittlere Wert der Gitterkonstanten, die sich aus Messungen der Abstände in alle drei Richtungen ergibt, beträgt a=208±8nm und befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die mit der Kossel-Methode erhalten wurden.



Abb. 137 a) AFM-Höhenbild im Bereich der dreieckigen BP_DII-Einkristalle. Das hexagonale Oberflächengitter aus regelmäßigen Vertiefungen erscheint wesentlich deutlicher in der Zeichnung der Gitterpunkte (b), die sich im AFM-Bild wiederfinden lassen. Die mittlere Gitterkonstante der kubisch primitiven Struktur ergibt sich aus den Abständen der regelmäßigen Vertiefungen zu a=208±8nm.

Die Kossel Untersuchungen an allen Proben ergaben ein bevorzugtes Wachstum der BP_DII Kristalle in [111]-Orientierung. Darin unterscheidet sich das Kristallwachstum der diskotischen Blauen Phasen von dem Wachstum der kalamitischen BPII-Modifikation, bei der die Kristallite gewöhnlich mit der vierzähligen [001]-Achse senkrecht zur Grenzfläche entstehen [78]. Die Höhenmodulation der Gitterstruktur an der freien Oberfläche einer 5-10µm dicken Probe ist in Abbildung 138 dargestellt und bewegt sich zwischen 15nm und 20nm. Ebenso wie bei den diskotisch cholesterischen Gläsern können diese erstaunlich großen Höhenunterschiede, die allein auf die Orientierungsverteilung der Moleküle zurückzuführen sind, nach ersten Abschätzungen nicht ausschließlich durch die Konkurrenz zwischen elastischer Volumenenergie und Grenzflächenenergie erklärt werden [304]. Möglicherweise lassen sie sich durch eine Anisotropie der Ausdehnungskoeffizienten und Ordnungsgradänderungen bei gehinderter Diffusion im Temperaturbereich der Glasbildung verstehen (vgl. Kapitel 4.9.1.).



Abb. 138 Modulation der freien Oberfläche des [111]-orientierten sc-Gitters der BP_DII. Aus der Profilmessung resultiert eine mittlere Modulationsamplitude von 17nm.

Von kalamitischen Systemen her ist bekannt, daß bei der Phasenumwandlung von der BPII zur BPI Modifikation im Englischen oft als "cross hatching pattern" bezeichnete Linienmuster innerhalb der BP-Einkristalle auftreten [320]. Ähnliche Linienmuster treten auch beim Kühlen an der Phasenumwandlung von BP_DII nach BP_DI auf, in denen sich die Linien beim [011]-orientierten Gitter schräg und bei [001]-Orientierung senkrecht schneiden (Abb. 138). Das an der Textur in Abbildung 138a beobachtete Kosseldiagramm hat eine komplexe Gestalt und ergibt sich aus der Überlagerung von zwei [011]-orientierten, kubisch raumzentrierten Gitterstrukturen (Abb. 139).



Abb. 138 a) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer glasig erstarrten BP_DI-Probe mit typischen Schraffurmustern (17Gew% V205/B9), die nach Abkühlung [111]-orientierter BP_DII-Einkristalle auftreten. b) Seltener werden [001] orientierte BP_DII-Einkristalle beobachtet, in denen nach der Umwandlung in die BP_DI Modifikation die Schraffurlinien senkrecht zueinander verlaufen (17Gew% Z*8n11/B9).



Abb. 139 Das im Bereich der "cross hatching"-Muster bei λ=569nm beobachtete Kosseldiagramm der (110)-Reflexe läßt sich als Superposition zweier [011]-orientierter kubisch innenzentrierter Gitter (a=340±5nm) interpretieren, die um einen bestimmten Azimutwinkel (ca. 70°) gegeneinander verdreht sind.

Kosseldiagramme dieser Gestalt wurden bereits von P. Pieranski et al. im Rahmen ihrer Untersuchungen an kolloidalen Kristallen beobachtet und zeigen die Gegenwart von Zwillingsstrukturen in

bcc-Kristallgittern an. Die [011] orientierten Gitter treffen sich dabei an einer Großwinkelkorngrenze unter $\alpha = 2 \cdot \arcsin(1/\sqrt{3})$, die entlang einer gemeinsamen (112)-Ebene verläuft [201]. In dem AFM-Bild, welches im Bereich der Schraffurlinien aufgenommen wurde ist klar ein diagonaler Bruch in dem Oberflächengitter der periodischen Vertiefungen zu erkennen (Abb. 140a). Der Verlauf der Grenze tritt in der Zeichnung der Gitterpunkte deutlich hervor (Abb. 140b). Zeichnet man die Gitter über die Korngrenze hinweg, überschneiden sie sich an bestimmten Gitterpunkten (rote Punkte) in beiden Körnern, die ihrerseits ein gemeinsames weitmaschiges Koinzidenzgitter bilden. Die beobachteten "cross hatching"-Muster stellen also Zwillingslamellen dar, die in den Einkristallen beim Phasenübergang von der primitiven (sc) zur innenzentrierten (bcc) kubischen Modifikation entstehen. Diese wahrscheinlich "mechanische" Zwillingsbildung [39], wird möglicherweise während der Strukturumwandlung durch das Gleiten von Teilversetzungen des Disklinationsgitters in die Stellung der Zwillingposition verursacht.



Abb. 140 a) AFM-Oberflächenbild im Bereich der "cross hatching" Strukturen und (b) Zeichnung der darin beobachteten regelmäßigen Vertiefungen (Punkte, die vermutlich mit Staubpartikel verdeckt sind, wurden weiß eingezeichnet, rote Punkte bilden das Koinzidenzgitter). Die Linien verdeutlichen die Gitterstruktur und zeigen den Verlauf der Korngrenze $[\alpha = 2 \cdot \arcsin(1/\sqrt{3}) \approx 70^{\circ}].$

Das in Abbildung 139 beobachtete Kosseldiagramm stimmt exakt mit der Lage der [011] orientierten Gitter überein, die im Bereich der Schraffurlinien durch die AFM-Untersuchungen gefunden wurden und liefert für die bcc-Struktur eine Gitterkonstante von 340±5nm. Aus dem AFM-Bild, das die freie Oberfläche derselben Probe zeigt (Abb. 140), ergibt sich eine mittlere Gitterkonstante von 348±15nm, die mit den Ergebnissen der Kossel-Untersuchungen übereinstimmt.

Große BP_DI-Einkristalle ohne "cross hatching" Strukturen können erhalten werden, wenn die unterkühlte BP_DIII-Modifikation im Temperaturbereich der BP_DI getempert wird. Die in diesem Fall direkt aus dem "Blauen Nebel" entstehenden BP_DI-Kristalle wachsen bevorzugt in [011]-



Orientierung zur Grenzfläche, worauf die zweizählige Struktur dieser Einkristalle hindeutet, und es mit den Kossel-Untersuchungen an diesen Einkristallen nachgewiesen wurde (Abb. 141).

Abb. 141 a) Textur der eingefrorenen BP_DI-Modifikation zwischen gekreuzten Polarisatoren, die hauptsächlich auftretenden blauen Einkristalle zeigen eine zweizählige Symmetrie. Diese drückt sich auch in den daran beobachteten Kosseldiagrammen aus, die ein [011] orientiertes bcc-Gitter nachweisen (Bild b bei λ =550nm). Wird die Probe schnell abgekühlt, wachsen die BP_DI-Einkristalle mit ihrer zweizähligen Achse nicht mehr bevorzugt senkrecht zur Grenzfläche, sondern sind beliebig orientiert (Bild a unten links). Die kleinen roten Einkristalle sind nahezu in [001]-Orientierung gewachsen, wie es das an ihnen beobachtete Kosseldiagramm (c) bei λ =510nm zeigt.

Die Textur zeigt oben links ein undeutliches, blaugraues Gebiet, dessen Erscheinungsbild typisch für die BP_DII-Modifikation ist. Die körnige Struktur in diesem Bereich wird konservierten Fluktuationen zugeschrieben. Diese sind nach polarisationsmikroskopischen Beobachtungen in der BP_DII wesentlich stärker ausgeprägt als in der BP_DI. Unterhalb dieser Region wachsen die BP_DI-Einkristalle direkt aus der BP_DIII, die im Glaszustand gelblich erscheint und ebenfalls eine, vermutlich durch Fluktuationen verursachte, körnige Struktur besitzt. Wenn der Abkühlprozeß nicht langsam genug abläuft (schneller als 0.1K/h), werden auch andere Orientierungen der kubisch innenzentrierten BP_DI-Struktur beobachtet (Abbildung 141a, unten links). Die zugehörige AFM-Aufnahme zeigt eine periodische Oberflächenmodulation mit einer Phasengrenze zwischen einer leicht deformierten vierzähligen Symmetrie der [001] orientierten Struktur und der rechteckigen Symmetrie der [011]-orientierten BP_DI (Abb. 142). Sowohl die an der BP_DI-Textur beobachteten Kosseldiagramme wie auch das in diesem Bereich aufgenommene AFM-Bild ergeben für die Gitterkonstante erneut Werte um ca. a=340nm.



Abb. 142 AFM-Aufnahme der Oberflächenstruktur im Bereich der in Abbildung 141a gezeigten Textur, sowie die schematische Markierung der regelmäßigen Vertiefungen, die im AFM-Rohdatenbild erkannt wurden. Weiß gezeichnete Punkte kennzeichnen Vertiefungen, die unter den Staubpartikeln vermutet werden.

Aus Beobachtungen an kalamitischen Flüssigkristallen her ist bekannt, daß im Falle von Keilpräparaten in der BPI-Modifikation ebenso wie in der cholesterischen Phase Grandjean-Cano Linien auftreten können [321]. Gelegentlich traten bei den BP_D-Präparaten für die AFM-Untersuchungen Vertiefungen auf, die bis zur Substratoberfläche reichen und vermutlich beim Ausstreichen des Materials entstanden sind, wenn z.B. eine Luftblase die Benetzung der Oberfläche verhinderte. Um diese kraterähnlichen Vertiefungen herum treten wie Höhenlinien konzentrische Kreise auf (Abb. 143a). Es läßt sich Annehmen, daß diese Kreise Disklinationslinien darstellen, die sich ebenso wie die Grandjean-Cano Linien im Keilpräparat durch die Deformation der BP_D-Struktur erklären lassen, welche entweder durch die gegeneinander geneigten Grenzflächen bzw. durch die Steigung der freien Oberfläche verursacht wird (Abb. 143b,c).

Im Falle der einseitig unbegrenzten AFM-Präparate sollte das Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Deformation der unter der Grenzfläche liegenden BP_DI-Struktur, zu einer stufenartigen Modulation der freien Oberfläche führen. In der [011] orientierten BP_DI-Modifikation würde man bei waagerechter Substratorientierung für diese Stufen Höhenabstände von ca. (a/ $\sqrt{2}$) erwarten.



Abb. 143 a) Textur einer glasartig erstarrten BP_DI-Modifikation in [011]-Orientierung mit einer Depression, die bis zur Substratoberfläche reicht und von konzentrischen Linien umgeben ist. Die Zeichnung erklärt das Auftreten von Defektlinien im Bereich geneigter Grenzflächen; (b) eines Keilpräparats nach Ref. [321] und (c) der entsprechenden Situation mit einer freien Oberfläche.

a)

In dem AFM-Bild, das im Randbereich der Depression aufgenommen wurde, lassen sich tatsächlich stufenähnliche Oberflächenmodulationen finden. Die mittlere Stufenhöhe beträgt darin ungefähr 230nm, was näherungsweise mit dem Wert von 240nm übereinstimmt, der sich mit der Gitterkonstante für die [011] orientierte BP_DI berechnen läßt (Abb. 144)



Abb. 144 a) AFM-Bild, das im Bereich großer Steigung am Rand der Vertiefung aufgenommen wurde. Die Profilmessung (b) zeigt eine treppenartige Modulation der freien Oberfläche, deren Stufenhöhe sich mit der Gitterkonstanten der [011] orientierten BP_DI vereinbaren läßt.

Es wurde versucht, sowohl Gläser der isotropen Phase als auch der BP_DIII-Modifikation herzustellen. In beiden Fällen zeigten die Präparate im Polarisationsmikroskop sehr feine, körnige Strukturen, die in der isotrop flüssigen bzw. flüssigkristallinen BP_DIII nicht zu erkennen waren. Entweder sind beide Phasen nicht unterkühlbar und die Gläser bestehen aus unorientierter polymorpher, kubischer und cholesterischer Phase, oder die sehr feinen Konturen in diesen Proben (Abb. 145) entsprechen den "Momentaufnahmen" von Fluktuationen in der isotropen Phase und der BP_DIII.



Abb. 145 AFM Aufnahmen (a) der freien Substratoberfläche und der Oberfläche verschiedener Gläser; von der isotropen Phase (b), von der "blue fog" Phase (c), von der BP_DII (d) und von der BP_DI (e).

Die AFM-Untersuchungen an den Gläsern, die aus der isotropen Phase erhalten wurden, zeigten eine relativ stark modulierte Oberfläche mit unregelmäßig verteilten Vertiefungen, die stellenweise eine hexagonale Nahordnung aufweisen. Die Abstände dieser Dellen liegen zwischen 65nm und 75nm und weisen eine mittlere Tiefe von ca. 8nm auf (Abb. 145b)

Die Ursache dieser feinen Strukturen, die sich sowohl optisch wie mechanisch beobachten lassen, konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Auch die freie Oberfläche der Gläser, die durch Abschrecken der BP_DIII erhalten wurden, zeigen eine unregelmäßige Verteilung von Depressionen mit einer mittleren Tiefe von etwa 11nm, die jedoch im Gegensatz zu dem isotropen Glas Abstände von 150 bis 370nm aufweisen (Abb. 145c). Diese Beobachtung kann in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Lichtstreuexperimente an der BPIII kalamitischer Systeme mit ähnlicher cholesterischer Ganghöhe stehen, die eine breitbandige Selektivreflexion mit einem Maximum bei ca. 440nm zeigen. Diese Lichtstreuuntersuchungen weisen auf eine Nahordnung mit durchschnittlichen Abständen im Bereich von 200nm hin [322,101].

Die Zusammenstellung der AFM-Aufnahmen in Abbildung 145 zeigt jedenfalls deutlich, daß die Oberflächen der isotropen und der BP_DIII-Gläser lediglich unregelmäßig verteilte Vertiefungen aufweisen, während die Oberflächen der BP_DII und BP_DI-Einkristalle periodische Modulationen über Abstände vieler Gitterperioden erkennen lassen (Abb. 145d,e). Zum Vergleich wurde ebenfalls die freie Oberfläche des Glassubstrats mit dem Kraftfeldmikroskop untersucht. Das entsprechende AFM-Bild weist feine parallele Rillen auf, die vermutlich durch das Ausrollen der Glassmasse während des Herstellungsprozesses der Deckgläschen verursacht werden. Abgesehen von diesen etwa 1nm tiefen Rillen mit unregelmäßigen Abständen erscheint die Substratoberfläche flach (Abb. 145a). Und wie für die recht dicken Proben von mehreren Mikrometern zu erwarten war, bilden sich diese feinen Furchen nicht auf der Oberfläche der glasartig erstarrten Flüssigkristall-proben ab.

Während bisherige TEM und AFM Untersuchungen konservierter Blauer Phasen kalamitischer Systeme an Mikrotomschnitten durchgeführt wurden [302], stehen mit den AFM-Untersuchungen der vorliegenden Arbeit erstmals Ergebnisse zur freien Oberfläche eingefrorener Blauer Phasen zur Verfügung. Es hat sich gezeigt, daß der Glaszustand der diskotischen Mischungen für die Rasterkraftmikroskopie besonders geeignet ist. Die Kombination von AFM- und Kossel-Experimenten zur Strukturuntersuchung der Blauen Phasen hat sich als ausgesprochen nützlich erwiesen und ermöglichte die Zuordnung der beobachteten Topographien zu den darunterliegenden Gitterstrukturen der BP_DII und BP_DI für verschiedene Orientierungen.

4.10.5. Vergleich mit der freien Oberfläche einer kalamitischen Blauen Phase

Die Rastersondenmikroskopie an den glasartig erstarrten diskotischen Systemen mit kubischen Blauen Phasen hat gezeigt, daß die darunterliegenden, räumlichen Gitterstrukturen der BP_DII und BP_DI eine laterale Modulation der freien Oberfläche in Form regelmäßiger Vertiefungen bewirken. Wie die ersten vergleichenden Untersuchungen von AFM- und polarisationsmikroskopischen Aufnahmen an Fingerprintstrukturen diskotisch cholesterischer und kalamitisch cholesterischer Flüssigkristalle zeigten, fallen bei den diskotischen Systemen die Minima der Höhenmodulationen mit den Orten homöotroper Orientierung zusammen, während es sich für die kalamitischen Systeme möglicherweise umgekehrt verhält (vgl. Kapitel 4.9.2.). Mit diesem Hintergrund läßt sich annehmen, daß auch die freie Oberfläche der kalamitischen Blauen Phasen eine zu den diskotischen Blauen Phasen inverse Modulation aufweist. Um den Vergleich anstellen zu können, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Alfred Saupe Proben glasartig erstarrter, kalamitischer Blauer Phasen aus cholesterischen Mischungen kalamitischer Seitengruppen-Oligomere "Silicon blue" von Wacker-Chemie hergestellt und deren freie Oberflächen durch die Rastersondenmikroskopie abgebildet.

Obwohl sich die Modulationshöhe der beiden Systeme um etwa eine Größenordnung unterscheidet, läßt sich in Abbildung 146 zweifelsfrei erkennen, daß die Blauen Phasen der kalamitischen und der diskotischen Mischungen tatsächlich zueinander inverse Höhenprofile an der freien Oberfläche ausbilden. Während an der Oberfläche der diskotischen Blauen Phasen regelmäßige Vertiefungen beobachtet werden, treten an der Oberfläche der kalamitischen Blauen Phase regelmäßige Erhebungen auf.



Abb. 146 AFM-Bilder der freien Oberfläche im Bereich der Blauen Phasen; (a) diskotische Mischung (17Gew% V205/B9), (b) einer kommerziellen Mischung kalamitischer Oligomere "Silicon blue" von Wacker-Chemie.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß außer inverser dielektrischer und optischer Anisotropie zwischen Flüssigkristallen oblater und prolater Molekülstruktur auch entgegengesetzte Vorzeichen mechanischer und thermodynamischer Anisotropien bestehen könnten.

4.11. Flüssigkristalline Eigenschaften diskotisch-kalamitischer Zwitterverbindungen

Eine Besonderheit für die Untersuchungen des Überganges von prolater zu oblater Molekülstruktur stellen die in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. G. Scherowsky untersuchten und dort entwickelten Hybridverbindungen **AK161** und **AK165** dar. Diese Moleküle bestehen aus einem diskotischen Pentain-Rest und einer kalamitischen Biphenyl-Einheit. Während eutektische Mischungen zwischen diskotischen und kalamitischen Flüssigkristallen vergleichbarer Strukturen keine mesogenen Eigenschaften mehr besitzen, bildet zum Beispiel die Hybridverbindung **AK165** erstaunlicherweise flüssigkristalline Phasen aus. Sie zeigt monotrop eine cholesterische und eine Blaue Phase. Die Verbindung **AK161** zeigt keine Mesophasen und ist isotrop flüssig bei Raumtemperatur. Sie eignet sich dennoch für Mischungsexperimente und als zwitterförmiger, chiraler Dotierstoff (vgl. Kapitel 4.5.2.).

Betrachtet man nur die Molekülstruktur, fällt es schwer, diese Phasen als kalamitisch oder diskotisch zu klassifizieren. Aus diesem Grund wurden Mischungsexperimente mit diskotisch nematischen und kalamitisch nematischen Flüssigkristallen durchgeführt, die zeigen sollen, welcher Geometrie die Hybridphase entspricht (Abb. 147). Als geeignete Systeme wurden weitgehend unpolare, diskotische und kalamitische Verbindungen ausgewählt (**B9**, **B6**₂C₁₂, **C6**, **C10**).



Abb. 147 Schematische Phasendiagramme die in Kontaktpräparaten zwischen der Hybridverbindung **AK165** und diskotisch nematischen Verbindungen (oben) sowie kalamitisch nematischen Verbindungen (unten) beobachtet wurden.

Obwohl die scheibenförmigen Nematen sehr stark dem oblaten Molekülteil der Hybridverbindung entsprechen, zeigte sich in beiden Kontaktpräparaten ein breiter Bereich, in dem die Substanzen zwar mischten, bei diesen Zusammensetzungen jedoch keine Mesophase mehr ausbildeten. In den Kontaktpräparaten mit den kalamitischen Verbindungen hingegen traten zwischen den Komponenten keine Phasengrenzen auf und es entsteht der Eindruck, daß die cholesterische Hybridphase einen eher kalamitischen als diskotischen Charakter besitzt. Ebenso wie viele der diskotischen Multiinverbindungen verfügt auch **AK165** über eine hohe Glasbildungstendenz. Die Blaue Phase konnte durch schnelles Abkühlen ebenfalls in den Glaszustand überführt und durch die Kossel-Methode untersuchen werden (Abb. 148).



Abb. 148 Kosseldiagramm eines eingefrorenen BPI-Einkristall in [111]-Orientierung (rechts) und die entsprechend berechneten Kosseldiagramme für eine kubisch primitive (sc) und kubisch innenzentrierte (bcc) Gitterstruktur.

Polarisationsmikroskopische Betrachtungen und Untersuchungen mit Kossel-Methode deuten auf die kubisch innenzentrierte Struktur der BPI Modifikation hin.

Durch AFM Messungen sollten sich ebenfalls periodische Strukturen an der freien Oberfläche der glasartig erstarrten BP-Einkristalle nachweisen lassen, die dem kubisch innenzentrierten Gitter der BPI entsprechen. Da für kalamitische und diskotische Blaue Phasen inverse Oberflächenmodulationen beobachtet wurden, die sich eventuell auf eine Anisotropie der Ausdehnungskoeffizienten zurückführen lassen, könnte die Modulation in der Höhe hierbei gering ausfallen, wenn sich die Beiträge vom kalamitischen und vom diskotischen Molekülteil kompensieren. Die im folgenden vorgestellten AFM-Untersuchungen wurden von Dr. Anton Hauser an der Martin-Luther Universität (Halle / Saale) an den hier vorbereiteten Proben durchgeführt.

Trotzdem die AFM Untersuchungen an diversen Proben mit großen BP-Einkristallen stattfanden, die zuvor mit dem Polarisationsmikroskop charakterisiert wurden, ließen sich keine zweidimensionalen Gitterstrukturen an der Oberfläche beobachten, die mit dem Gitter der Blauen Phase hätten in Übereinstimmung gebracht werden können. Die Oberflächen weisen über weite Bereiche eine relativ grobe Rauhigkeit auf, und bei Messungen sehr großer Auflösung wurden auf den lokalen glatten Oberflächen parallele Linien gefunden, deren Abstände im Bereich der molekularen Länge liegen (Abb. 149).



Abb. 149 Messungen geringer Auflösung zeigen grobe Strukturen mit lateralen Ausdehnungen von 100-300nm und einer relativ groben Rauhigkeit (oben). Regelmäßige Anordnungen solcher Strukturen wurden auf keiner Probe gefunden. Stattdessen wurden bei Messungen hoher lateraler Auflösung Liniengitter mit Periodizitäten im Bereich molekularer Längen gefunden (unten).

Bestehen selektive Affinitäten zwischen den gleichen mesogenen Verbindungsgruppen unterschiedlicher Moleküle, könnten sich die diskotischen und kalamitischen Molekülteile voneinander separieren und zu kolumnare Stränge und smektischen Schichten aggregieren. In diesem Fall würden die Moleküle zu Dimeren zusammenlagern, welche wiederum stäbchenförmige Mesogene darstellen, die sich homöotrop oder planar zur freien Oberfläche orientieren können (Abb. 150 und 151).



Abb. 150 Molekülgröße ermittelt durch Kraftfeldminimierung bei 0K in der Gasphase (links). Hypothetische Dimerisierung zweier Hybridmoleküle (rechts).

Die an der Oberfläche beobachteten Streifen könnten durch beiden Ausrichtungen verursacht werden. Entweder bilden sich kolumnare Stränge aus den diskotischen Molekülteilen, welche durch die kalamitischen Molekülteile voneinander getrennt sind (planare Orientierung der Dimere). Oder es entsteht durch die homöotrope Ausrichtung der Dimere ein homogener kolumnarer Film an der Oberfläche.



Abb. 151 Sowohl durch eine planare (a) als auch durch eine homöotrope Orientierung (b) dimerer Mesogene in der Grenzschicht könnte die Oberfläche periodisch moduliert sein.

Die Zeichnung in Abbildung 151 soll verdeutlichen, daß zwischen homöotroper (a) und planarer Orientierung (b) nicht deutlich unterschieden werden kann. Allerdings lassen sowohl die überraschend parallel verlaufenden Streifen (Abb. 152) als auch die Periode von 5.4nm (Abb. 153) auf eine planare Ausrichtung schließen, bei der sich abwechselnd "smektische" Schichten und "kolumnare" Stränge in der Grenzschicht ergeben würden.



Abb. 152 Oberflächentopographie eines BP - Einkristalls. Abbildung der Rohdaten (links) und nach inverser Fourier-Transformation (rechts).

Es bleibt festzustellen das dieses Material, im Gegensatz zu den diskotischen oder kalamitischen Flüssigkristallen (vgl. Abb. 146), im Bereich der Blauen Phasen kein zweidimensionales Punktgitter sondern ein Liniengitter mit einer Periode im Bereich der molekularen Länge an der Oberfläche ausbildet. Dieses Liniengitter kann nicht mit der Struktur einer, an die Oberfläche grenzenden, kubischen Blauen Phase vereinbart werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin das sich die molekulare Organisation im Flüssigkristall, direkt an der Grenzfläche zur Luft, vom Orientierungsmuster im Volumen, das optisch dem der BPI entspricht, unterscheidet.

Da für diese Untersuchungen eine ausgesprochen geringe Menge **AK165** zur Verfügung stand (ca. 20mg) und die Ausbildung der stark unterkühlten Blauen Phasen nur selten gelang ohne das Kristallisation eintrat, konnten leider keine umfangreicheren Experimente mit diesen interessanten Verbindungen durchgeführt werden.



Abb. 153 In der Vergrößerung ist deutlich ein mittlerer Linienabstand von 5.4nm zu erkennen, der sich mit der Länge der Dimere vereinbaren ließe.

4.12. Bananenförmige Moleküle

Kürzlich ergab sich durch die Bekanntmachung achiraler, gewinkelter Flüssigkristallmoleküle ("bananenförmige" Verbindungen) mit ferroelektrischen Eigenschaften (Takezoe et al. im Rahmen der XVI. Internationalen Flüssigkristalltagung 1996) und spontaner Enantiomorphie in Flüssigkristallen ein ganz neuer Forschungsaspekt. Ein Teil dieser Verbindungen weist eine hochviskose Tieftemperaturphase (B4-Phase) auf, die in ihren optischen Eigenschaften sehr den hier untersuchten Blauen Phasen ähnelt und eine Untersuchung mit den gleichen dafür verwendeten Methoden (AFM, Reflexionsspektroskopie) zuläßt.

Während für den Aufbau der smektischen Hochtemperaturphase (B2-Phase) ein plausibles Modell entwickelt wurde, das die experimentellen Beobachtungen weitgehend erklärt [165], existieren für die blaue Bananenphase bislang keine allgemein akzeptierten Strukturvorschläge. Das den kolumnaren Phasen zum Teil entsprechende Wachstum und die Vorstellung, daß sich aus molekularer Selbstorganisation, den Makromolekularen kolumnaren Phasen ähnlich [323], diskotische Aggregate ergeben, die zur Ausbildung verdrillter kolumnarer Strukturen führen, gab Anlaß durch eine Reihe von Experimenten zum Verständnis der Struktur dieser Phase beizutragen. Die folgenden Untersuchungen wurden zusammen mit Carola Löhning im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt.

Wird das Material in einer dünnen Zelle (ca. 10µm) langsam abgekühlt (<0,1K/min), bilden sich makroskopische Domänen aus, bei denen das blaue Streulicht links- oder rechtszirkular polarisiert ist (Abb. 154). Bei Beleuchtung mit zirkularpolarisiertem Licht ändert sich der Polarisationszustand während der Streuung nicht, wie es von der Selektivreflexion an stark verdrillten Flüssigkristallphasen her bekannt ist.



Abb. 154 Makroskopische Domänen der bläulichen Bananenphase (B4), die zirkular polarisiertes Licht entgegengesetzter Händigkeit reflektieren. B6q (Kühlrate 0,01K/min) beleuchtet mit rechtszirkular polarisiertem (a) und linkszirkular polarisiertem Licht (b).

In Transmission zeigen die Domänen entgegengesetzte Rotation der Polarisationsebene des eingestrahlten, linearpolarisierten Lichts (Abb. 155). Die optische Rotation ist unabhängig von der Probenorientierung, die Textur ändert sich also beim Drehen des Objekts nicht, was auf zirkulare Doppelbrechung hinweist.



Abb. 155 Die achiralen Moleküle bilden in der B4-Phase Domänen entgegengesetzter optischer Aktivität aus. B10q in einer 12μm dicken EHC-Zelle, zwischen gekreuzten Polarisatoren (Mitte) und bei nach rechts (links), bzw. nach links (rechts) verdrehtem Analysator.

Zu Beginn stellte sich die Frage, ob das selektive blaue Streulicht, ähnlich der Selektivreflexion an cholesterischen Phasen, auf eine helikale Ordnung zurückzuführen ist. Eine dabei zu erwartende Winkelabhängigkeit für unterschiedliche Messanordnungen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden (Abb. 156).



Abb. 156 Die Winkelabhängigkeit der Lichstreuspektren (rechts), die für verschiedene Homologe und Probengeometrien untersucht wurde, folgt nicht dem Bragg-Gesetz, wie es für periodische Modulationen in der Phase zu erwarten wäre (links).

Auffällig ist auch das Verhalten der Streuspektren gegenüber der Alkyloxy-Kettenlänge. Während sich mit zunehmender Methylsequenz die rechte Kante der Streubande zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, bleibt die linke Seite der Bande unbeeinflußt (Abb. 157)



Abb. 157 Abhängigkeit der Streulichtspektren von der Alkylkettenlänge in der B4-Phase der Alkyloxyverbindungen (**Bnq**, n=7-10).

Messungen der Transmission zeigten eine Verschiebung der Absorptionsbande in der B4-Phase zu kürzeren Wellenlängen gegenüber der isotropen Phase. Die in der B4-Phase auftretende Streubande entsteht zwischen den beiden Absorptionsbanden (Abb. 158). Isotrope Bereiche, z.B. Defekte oder Dichtefluktuationen auf einer charakteristischen Längenskala unterhalb der Streulichtwellenlänge, könnten somit normale Rayleigh-Streuung verursachen, der das Absorptionsverhalten des aromatischen Kerngerüsts im Verband einer chiralen Phasenstruktur überlagert ist. Während sich dabei die Kettenlänge auf die Abstände der Streuzentren auswirken könnte, bliebe die Absorption davon unbeeinflußt, was die in Abbildung 157 dargestellte Abhängigkeit erklären könnte.



Abb. 158 Vergleich der Transmissionsspektren für die isotrope Phase und die B4-Phase von **B10q**, sowie des Streuspektrums der B4-Phase, das direkt zwischen den Absorptionskannten auftritt.

Messungen der optischen Rotation in den gegensinnigen optisch aktiven Domänen der homologen Reihe zeigen einerseits eine normale Dispersion, die sich zwischen den links- und rechtshändigen Domänen bezüglich des Vorzeichens symmetrisch verhält, andererseits wurde hierbei ein bemerkenswerter Einfluß der Alkyloxy-Kettenlänge festgestellt. Zunächst verringert sich die spezifische Rotation mit zunehmender Kettenlänge, bis sie bei n=9 einen Sprung aufweist (Abb. 159). Für das Nonyloxyderivat werden vier Domänen unterschiedlicher optischer Aktivität beobachtet; links- und rechtshändige Domänen mit niedriger und mit hoher spezifischer Rotation.



Abb. 159 Rotationsdispersion der optisch aktiven Domänen in den homologen Bananen-Verbindungen (a) sowie die Abhängigkeit der spezifischen optischen Rotation gegenüber der Alkyloxy-Kettenlänge bei 440nm (b). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Hängt die Beobachtung der hohen optischen Aktivität (z.B. $\alpha_{(B9q)}=50.000^{\circ}/cm$ bei 440nm) mit einer helikalen Phasenstruktur zusammen, könnte der Sprung beim Nonyloxy-Homologen auf eine diskontiniuerliche Änderung der helikalen Struktur hinweisen. Inwiefern Randanbindungseffekte eine wesentliche Rolle spielen bleibt weiterführenden Untersuchungen vorbehalten. Daß die spontane Ausbildung optisch aktiver Strukturen wirklich das gesamte Probenvolumen betrifft und keine Grenzflächenerscheinung darstellt wurde anhand einer Schichtdickenvariation überprüft, welche gezeigt hat, daß die optische Rotation mit der Probendicke linear folgt.

Durch Dotierung mit einer chiral substituierten Bananenverbindung konnte nachgewiesen werden, daß sich die Streulichwellenlänge mit der Dotierstoffkonzentration nicht ändert, was im Falle chiralitätsinduzierter Helixstrukturen jedoch zu erwarten wäre. Einen wesentlichen Einfluß übt die chirale Dotierung jedoch auf die Verteilung der links- und rechtshändigen Domänen aus. In beispielsweise einer Mischung von 20Gew% **B7qMe**^{*}(R) in **B7q** waren die linkshändigen Domänen nahezu verschwunden (Abb. 160)



Abb. 160 Heptyloxy-Derivat mit verschiedenen Konzentrationen der chiralen Verbindung (R)- und (S)-**B7qMe***, beleuchtet mit unpolarisiertem, links- und rechtszirkular polarisiertem Licht. Die Verteilung der chiralen Domänen hängt empfindlich mit dem Enantiomerenüberschuß der chiralen Verbindung zusammen.

Kraftfeldmikroskopische Untersuchungen der B4-Oberfläche aufgebrochener EHC-Zellen, in denen zuvor durch kontrolliertes Abkühlen große optisch aktive Domänen erhalten wurden, zeigen im Phasenbild zwei prinzipiell unterschiedliche Texturen. Eine dieser typischen Oberflächenmodulationen weist ein Linienmuster mit einer Periode von 100-120nm auf (Abb. 161a links). Die andere Topographie, welche an solchen Proben häufiger beobachtet wird, besteht aus "Würmchen"ähnlichen Strukturen, die oftmals in einer parallelen Anordnung gebogener Formen auftreten (Abb. 161a rechts). Die Krümmungsradien dieser "Würmchen" sind unterschiedlich, kleinere Werte als 150nm wurden nicht beobachtet, teilweise findet man sie auch in gestreckter Form angeordnet. Während sich die "Würmchen"-Textur offensichtlich leicht spalten läßt und glatte Oberflächen bietet, bildet sich im Bereich der Linien-Textur eine sehr rauhe Oberfläche ab, was auf eine schlechtere Spaltbarkeit hindeutet (Abb. 161b).



Abb. 161 AFM-Aufnahme an der B4-Phase im Bereich einer Grenze zwischen den am häufigsten beobachteten Oberflächentopographien, einer periodischen Linien-Textur a)-links und einer Textur mit "Würmchen"-Strukturen, die oftmals gebogen sind a)-rechts (B12q, EHC-Zelle, 10µm, PI). b) Im Höhenbild erscheint die Spaltfläche der "Würmchen"-Textur (rechts) wesentlich glatter als die Linien-Textur (links).

Vergrößerungen beider Texturen zeigen gleichermaßen parallele Streifen, deren Abstände im Bereich der molekularen Länge liegen (4-5nm) und smektische Schichtstrukturen darstellen könnten (vgl. Abb. 163 und 164). Gestützt wird diese Vermutung durch Röntgenmessungen, aus denen Schichtstrukturen für diese Materialien hervorgehen, und deren Schichtabstände mit den Linienabständen der AFM-Bilder vergleichbar sind (Abb. 162).



Abb. 162 Linienabstände aus den AFM-Untersuchungen (△), sowie der röntgenographisch bestimmten smektischen Schichtabstände (• - Matsunaga et al. [324] und o - Diele et al. [325]) in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge. Für die B2- wie auch die B4-Phase weist die Extrapolation auf den Mesogenen Kern ohne Alkylkette eine kürzere Länge auf, als für diesen angenommen wird, was auf eine getiltete Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten hindeutet.

Die vergrößerte Oberfläche der Linien-Textur vermittelt den Eindruck einer stark verwundenen Struktur, in der sich Streifenmuster und flächige Bereiche entlang einer ausgezeichneten Richtung abwechseln. Eine derartige Oberflächenmodulation könnte sich mit einer helikalen Ordnung, senkrecht zur Schichtnormalen, in einer smektischen Phase ergeben, wenn die Helixachse parallel zur Substratfläche ausgerichtet ist.

Für den Fall, daß die Streifen smektische Schichten bedeuten, fällt der Blick einmal entlang der Schichten und einmal senkrecht auf sie. Sehr ähnliche Strukturen lassen sich durch ein verdrehtes Schaumstoffelement erhalten, auf dessen zwei gegenüberliegende Seiten die Schichten durch aufgemalte Linien angedeutet wurden. Die flächigen Strukturelemente besitzen zwei auslaufende Enden, die entsprechend der Händigkeit des Twists eine positive oder negative Steigung beschreiben (Abb. 163).


Abb. 163 AFM-Aufnahme hoher lateraler Auflösung von der Oberfläche im Bereich der Linien-Textur (**B9q**). Die Abbildung vermittelt den Eindruck einer parallel zur Grenzfläche orientierten, in diesem Fall linkshändigen helikalen Ordnung. Ähnliche Strukturen können durch Verdrehen eines zweiseitig linierten Schaumstoffelements erzeugt werden (links).

Die Vergrößerung der "Würmchen"-Textur läßt ebenfalls ein Streifenmuster auf molekularer Längenskala erkennen (Abb. 164a). Daß die "Würmchen" kaum für sich abgeschlossene Einheiten darstellen sondern nur leichte Undulationen an der Oberfläche sind, läßt sich aus dem Höhenprofil in Abbildung 164b schließen.



Abb. 164 Die an der Oberfläche der B4-Phase (B12q) häufig beobachteten, gebogenen "Würmchen"-Strukturen weisen Streifen in Abständen der molekularen Länge (4-5nm) auf (a). Das Oberflächenprofil legt nahe, daß die "Würmchen" wellenförmige Undulationen mit einer Periode von d=24-25nm darstellen, die aus einer Dichtemodulation direkt unter der Oberfläche resultieren könnten (b).

Wenn die "Würmchen"-Undulationen aus einer unter der Oberfläche liegenden helikalen Dichtemodulation resultieren, könnten sich gebogene Strukturen ergeben, sobald die Helixachse gegen die Grenzfläche geneigt wird. Die Abbildung 165, in der die Linien mit den "Würmchen" identifiziert werden, erklärt diesen Zusammenhang.



Abb. 165 Wenn die "würmchenförmigen" Undulationen an der Oberfläche (gebogenen Linien in der Aufsicht) durch darunterliegende Dichte- oder Orientierungsmodulationen hervorgerufen werden, die ihrerseits einer helikalen Ordnung im Volumen folgen (Striche), würden sich gebogene Strukturen ergeben, sobald die Helixachse bezüglich der Oberfläche geneigt ist. Teile der Abbildung sind entnommen aus [124].

In diesem Modell hängt der Radius (r) der gebogenen Strukturen über $r = 4/p \cdot sin(\alpha)$ mit dem Neigungswinkel (α) zwischen Helixachse und Grenzflächennormale sowie der Ganghöhe (p) der

helikalen Struktur zusammen. Oberflächenreliefs in denen gerade "Würmchen"-Undulationen beobachtet wurden, lassen sich mit einer senkrecht zur Grenzfläche orientierten Helix vereinbaren.

Mit den folgenden Überlegungen soll gezeigt werden, daß die beobachteten Oberflächenmodulationen durch eine Struktur ähnlich der Twist-Grain Boundary Phase (TGB) erklärt werden könnten [156,157]. Werden Blöcke smektischer Schichten um einen konstanten Winkel gegeneinander verdreht und beispielsweise fünf Blöcke wahllos überlagert, ergibt sich die in Abbildung 166 dargestellte Projektion. Die Zeichnung entspricht einer TGB-Struktur, bei Blick entlang der helikalen Achse. In der Überlagerung ergeben sich Bereiche, in denen sowohl der Direktor der smektischen Blöcke gegeneinander verdreht wird, als auch Bereiche, in denen die Schwerpunkte der smektischen Schichten übereinander zu liegen kommen (helle Streifen). In den Bereichen der dunklen Streifen sind die Schwerpunkte der smektischen Schichten gegeneinander versetzt, dort kann keinesfalls ein kontinuierlicher Übergang der smektischen Schichten zwischen den verdrehten Blöcken stattfinden. Parallel zu den dunklen Linien durchziehen Schraubenversetzungen smektischer Schichten die Probe. Im Kern der Schraubenversetzung verläuft eine Defektlinie, die zur lokalen Erhöhung der elastischen freien Energie beiträgt, was eine Modulation der angrenzenden Oberfläche zur Folge haben könnte. Dieser Struktur überlagert ist die Dichtewelle der smektischen Schichten, die sich als dichtes Linienmuster senkrecht zu den wellenförmigen Undulationen an der Oberfläche abzeichnen würde, was den beobachteten Topographien im wesentlichen entspricht.



Abb. 166 TGB-Modell zur Erklärung der wellenförmigen Oberflächenundulationen (links). Die überlagerten Liniengitter sollen Blöcke smektische Schichten repräsentieren, wenn entlang der Schichten geblickt wird (rechts). Die unter der Grenzschicht liegenden Schraubenversetzungen könnten eine Höhenmodulation der Oberfläche bewirken.

Ergebnisse

Im Falle einer TGB-ähnlichen Struktur würde sich nach Abbildung 167 ein einfacher geometrischer Zusammenhang zwischen der Undulationsperiode (x \approx 24-25nm), dem smektischen Schichtabstand (d \approx 4-5nm) und dem Winkel α , um den die smektischen Blöcken verdreht sind, ergeben (Gl. 85)



Abb. 167 Zusammenhang zwischen Undulationsperiode (x), smektischem Schichtabstand (d) und Winkel zwischen den Blöcken (α).

$$dl = 2a \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$d2 = 2a \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$d = d1 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \rightarrow a = \left(\frac{d}{\sin\alpha}\right)$$

$$x = \frac{d1}{2} = a \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{d \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\sin\alpha} = \frac{d}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$\rightarrow \alpha = 2 \cdot \arctan\left(\frac{d}{\sqrt{4x^2 - d^2}}\right) \qquad 85$$

Aus den "Würmchen"-Abständen (x) und den engen Linienabständen (d), die aus den AFM-Aufnahmen bestimmt wurden, ergibt sich mit Gl. 85 ein Winkel von $10-12^{\circ}$ zwischen den Blöcken.

Die Beobachtungen an der B4-Phase lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die B4-Phase bildet enantiomorphe Bereiche aus, die blaues, zirkular polarisiertes Licht streuen. Sowohl die Tatsache, daß sich der Polarisationszustand während der Streuung erhält, als auch die hohen, in Transmission gemessenen Drehwerte lassen eine helikale Ordnung in der B4-Phase vermuten. Das blaue Streulicht folgt allerdings nicht dem Bragg-Gesetz, wie es von der Selektivreflexion an helikalen Flüssigkristallstrukturen her bekannt ist und kann durch Rayleigh-Streuung erklärt werden, die an Dichtefluktuationen innerhalb der Probe stattfinden könnte. Diese Annahme verträgt sich mit der Beobachtung, daß die Streuintensität nachläßt, wenn die Probe sehr langsam abgekühlt wird, wodurch eventuelle Dichteunterschiede besser relaxieren und dadurch geringer ausgeprägt sein könnten. Die Streulichtwellenlänge bleibt auch bei einer chiralen Dotierung unverändert, diese besitzt jedoch einen erheblichen Einfluß auf die Verteilung der optisch aktiven Domänen. Während der Polarisationszustand des Streulichts auf die Anwesenheit helikaler Phasenstrukturen hinweist, scheint die Farbe des Streulichts unabhängig von einer Helixganghöhe zu sein. Weitere Hinweise auf eine helikale Struktur lieferten die Abbildungen aus den AFM-Untersuchungen. Die dabei gefundenen Oberflächenmodulationen könnten durch eine ähnliche Struktur erklärt werden, wie sie in der TGB-Phase auftritt. Anzeichen für kolumnare Strukturen oder diskotische Aggregate wurden nicht erhalten.

5. Zusammenfassung

Einen wichtigen Teil dieser Arbeit nehmen die experimentellen Untersuchungen an der bislang nur wenig erforschten diskotisch nematischen Phase (N_D) und der noch weniger bekannten diskotisch cholesterischen Phase (N_D^*) ein, die vorher nur mit schwach verdrillter Struktur gefunden wurde. Zunächst wird über die Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften berichtet; unter anderem die Ermittlung dielektrischer und elastischer Konstanten der diskotisch nematischen Phase. Bei Untersuchungen des elektrooptischen und viskoelastischen Verhaltens wurde unter anderem festgestellt, daß sich die Werte der drei prinzipiellen Elastizitätsmoduln im Bereich der Größenordnung kalamitisch nematischer Systeme befinden, sich ihre Größenfolge mit der Umkehrung der Formanisotropie jedoch umdreht. Dieses Verhalten war bereits früher theoretisch vorausgesagt worden. In Beziehung dazu stehen Untersuchungen die sich mit dem hier bei einigen diskotisch nematischen Flüssigkristallen beobachteten Glaszustand befassen. So konnte mit den hier vorgestellten experimentellen Resultaten erstmalig über holographische Speichereffekte in niedermolekularen diskotisch nematischen Gläsern berichtet werden.

Im Bezug auf den Einfluß von Chiralität wird im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal überhaupt über systematische Untersuchungen zur Helixstruktur in reinen und induzierten diskotisch cholesterischen Phasen berichtet.

Aufgrund der hier erzielten Resultate aus den dielektrischen, viskoelastischen und elektrooptischen Untersuchungen zur N_D -Phase sowie zu den Helixstrukturen der N_D^* -Phase läßt sich feststellen, daß im wesentlichen ähnliche Situationen vorgefunden werden, wie sie von den kalamitischen Systemen her bekannt sind. Insbesondere die hier erstmals beobachteten und beschriebenen Phänomene der Selektivreflexion in hochverdrillten Systemen, sowie der temperaturinduzierten Helixinversion in chiralen diskotischen Flüssigkristallen, wurden im Zusammenhang mit der Molekülstruktur eingehend untersucht.

Aufgrund früherer Beobachtungen erschien es zunächst wahrscheinlich, daß die diskotisch cholesterische Phase nur helikale Strukturen mit schwacher Verdrillung ausbilden kann. Diese Annahme wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten diskotischen Systemen mit sehr hohem Verdrillungsvermögen widerlegt. Darüber hinaus konnte sogar erstmals, wie bei hochverdrillten Phasen kalamitischer Systeme, auch in diskotischen Flüssigkristallen das Auftreten Blauer Phasen nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen der beobachteten diskotischen Blauen Phasen bilden einen weiteren, wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Selektivreflexionsmessungen und Experimente zur Elektrostriktion an diesen Phasen stimmten mit den Aussagen überein, die mit entsprechenden Flüssigkristallen prolater Molekülstruktur gefunden wurden. Da wie bereits erwähnt die verwendeten diskotischen Systeme zur Glasbildung neigen, konnte auch ohne Polymerisation die Struktur der Blauen Phasen im glasartig erstarrten Zustand durch die Kossel-Methode und bezüglich ihrer freien Oberfläche durch die Rasterkraftmikroskopie untersucht werden. Alle Resultate weisen darauf hin, daß sowohl die Struktur als auch die chiral-racemischen Phasendiagramme der diskotischen Blauen Phasen mit den experimentellen Untersuchungen und theoretischen Berechnungen zu den Blauen Phasen kalamitischer Systeme weitgehend übereinstimmen.

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, daß sich die chiralen Phasen nicht nur in gleicher Weise erzeugen lassen, sondern sich auch sehr ähnlich verhalten, bis hin zur Struktur der Blauen Phase, was in Anbetracht der völlig anderen Molekülgestalt nicht unbedingt zu erwarten war. Insbesondere sind auch die kritischen Ganghöhen für das Auftreten der Blauen Phasen in diskotischen und kalamitischen Systemen sehr ähnlich.

Insgesamt läßt sich im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse feststellen, daß die Flüssigkristalle scheibenförmiger Moleküle in vielerlei Hinsicht den entsprechenden Phasen kalamitischer Verbindungen stark ähneln. Beim Wechsel von oblater zu prolater Molekülgestalt ändert sich zwar das Vorzeichen vieler anisotroper Materialparameter, wie beispielsweise der Doppelbrechung und der dielektrischen Anisotropie. Das ungestörte Direktorfeld der diskotisch nematischen, cholesterischen und Blauen Phasen hingegen scheint sich ebenso zu verhalten wie das der kalamitischen Systeme.

Deutliche Unterschiede zwischen prolaten und oblaten Flüssigkristallen treten an Effekten auf, in denen die Randanbindung eine wesentliche Rolle spielt, was im Hinblick auf die Molekülgestalt verständlich erscheint. Hier lassen sich eine Reihe interessanter Fragestellungen erkennen, die im Rahmen zukünftiger Untersuchungen zu beantworten wären. Unterschiede ergeben sich auch bei den hier erstmals durchgeführten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zur freien Oberfläche an glasartig erstarrten cholesterischen und Blauen Phasen, bei denen sich die prolaten und oblaten Systeme invers zueinander verhalten.

Mit in die experimentellen Untersuchungen aufgenommen wurden die erst kürzlich neu entdeckten Flüssigkristalle "bananenförmiger" Moleküle, die ebenfalls eine stark von der Stäbchenform abweichende Gestalt aufweisen. Diese Verbindungen zeigen in einer speziellen Phase den diskotischen Blauen Phasen sehr ähnliche optische Eigenschaften, wie sie etwa an der BP_DIII beobachtet werden. Mit den hier durchgeführten Untersuchungen gelang es, eine dreidimensionale Gitterstruktur, vergleichbar der Blauer Phasen, auszuschließen.

Eine besondere Bedeutung dürften die systematischen Untersuchungen zu den chiralen optischen Eigenschaften haben, die eine spontane enantiomorphe Bereichsbildung der achiralen Moleküle in dieser bläulich erscheinenden "Bananenphase" nachweisen. Die an diesen Materialien erstmalig durchgeführten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zeigten Oberflächenmodulationen, die sich mit einer TGB-ähnlichen Struktur vereinbaren lassen, wie sie kürzlich auch von anderen Autoren für die blaue "Bananenphase" postuliert wurde. Insgesamt konnte damit ein wichtiger Beitrag zum Gebiet der Chiralität und dem spontanen Auftreten chiraler Strukturen in fluiden Phasen geliefert werden.

6. Literatur

- S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K. A. Suresh: "Liquid crystals of disc-like molecules", Pramana, 9, 471-480 (1977)
- [2] S. Chandrasekhar: "Discotic liquid crystals: A brief review", Liq. Cryst., **14**(1), 3-14 (1993).
- B. Kohne, K. Praefcke: "Hexaalkinylbenzol-Derivate, erste Kohlenwasserstoffe als neuartige columnar- oder nematisch-discotische Flüssigkristalle", Chimia, 41, 196-197 (1987)
- [4] M.A. Osipov, S. Hess: "The elastic constants of nematic and nematic discotic liquid crystals with perfect local orientational order", Mol. Phys., 78(5), 1191-1201 (1993)
- [5] G. Heppke, H.-S. Kitzerow, F. Oestreicher, S. Quentel, A. Ranft: "Electrooptic effect in a non-polar nematic discotic liquid crystal", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., **6**(3), 71-79 (1988)
- [6] T. Warmerdam, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra: "Measurements of the ratio of the frank constants for splay and bend in nematics of disc-like molecules", J. Physique, 48, 319-324 (1987)
- [7] G. Heppke, A. Ranft, B. Sabaschus: "Bend and splay elastic constants of some discotic nematic compounds", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., **8**(1), 17-25 (1991)
- [8] G. Wolschin: "Nobelpreis f
 ür Physik Ordnungsprozesse in Fl
 üssigkristallen und Polymerl
 ösungen", Spektrum der Wissenschaft 12, 31-34 (1991)
- [9] P.G. de Gennes: "Short range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics", Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 193-214 (1971)
- [10] F. Reinitzer: "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins", Monatsh. f. Chem., 9, 421-441 (1888)
- [11] O. Lehmann: "Über fliessende Krystalle", Z. phys. Chem., 4, 462-472 (1889)
- [12] D. Demus: "One hundred years of liquid-crystal chemistry: thermotropic liquid crystals with conventional and unconvetional molecular structure", Liq. Cryst., **5**(1), 75-110 (1989)
- [13] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe: "Ferroelectric properties in banana-shaped liquid crystalline molecular systems", Jpn. J. Appl. Phys., 36, L1201-L1203 (1997)
- [14] G. Friedel: "Les états mésomorphes de la Matiére", Ann. Phys., 18, 273-515 (1922)

- [15] L. Onsager: "The effects of shape on the interaction of colloidal particles", Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627-656 (1949)
- [16] N.H. Tinh, C. Destrade, H. Gasparoux: "Nematic disc-like liquid crystals", Phys. Lett., 72a(3), 251-254 (1979)
- [17] C. Destrade, N.H. Tinh, J. Malthete, J.Jacques: "On a 'cholesteric' phase in disc-like mesogens", **79a**(2.3), 189-192 (1980)
- [18] D. Krüerke, H.-S. Kitzerow, G. Heppke, V. Vill: "First observation of selective reflection and blue phases in chiral discotic liquid crystals", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97(10), 1371-75 (1993)
- [19] P.J. Collings, J.S. Patel: "Handbook of liquid crystal research: Introduction to the science and technology of liquid crystals (Chapter 1)", 1-18 Oxford University Press, ISBN# 0-19-508442-X (1997)
- [20] V.N. Tsvetkov, Acta Physicochim. (USSR), 16, 132ff (1942) zitiert in W. Maier, A. Saupe:
 "Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes",
 Z. Naturforsch., 13a, 561-566 (1958)
- [21] D. Demus: "Chemical structure and mesogenic properties" in D. Demus et al. (Ed.): "Handbook of liquid crystals", Vol. 1, Wiley-VCH Weinheim, ISBN# 3-527-29296-9 (1998)
- [22] W. Maier, G. Englert: "Infrarotspektroskopische Untersuchugen an Substanzen mit fristallin-flüssigen Phasen", Z. Phys. Chem. (Neue Folge) 12, 123-127 (1957)
- [23] W. Maier, G. Englert: "Ordnungsgradbestimmung an kristallinflüssigen Schichten durch Messung des Infrarotdichroismus", Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64, 689-694 (1960)
- [24] W. Maier, A. Saupe: "Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase", Z. Naturforsch., (Teil I) 14a, 882-889 (1959); (Teil II) 15a, 287-292 (1960)
- [25] W.H. de Jeu: "Physical properties of liquid crystalline materials", Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., ISBN# 0-677-04040-7 (1980),
- [26] H. Toriumi, E.T. Samulski: "Anisotropic dispersion interactions in liquid crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 101, 163-173 (1983)
- [27] W.H. de Jeu, J. van der Veen: "Molecular structure and nematic liquid crystalline behaviour", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40, 1-17 (1977)

- [28] S. Chandrasekhar, N.V. Madhusudana: "Molecular statistical theory of nematic liquid crystals", Acta Cryst. A27, 303-313 (1971)
- [29] R.L. Humphries, P.G. James, G.R. Luckhurst: "Molecular field treatment of nematic liquid crystals", J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 68, 1031-1044 (1972)
- [30] J.G. Gay, B.J. Berne: "Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential", J. Chem. Phys., **74**(6), 3316-3319 (1980)
- [31] G.R. Luckhurst: "Orientational order in liquid crystals: Experiment and theory", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **97**, 1169-1187 (1993)
- [32] M.A. Bates, G.R. Luckhurst: "Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVI. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure", J. Chem. Phys., **104**(17), 6696-6709 (1996)
- [33] M.D. de Luca, M.P. Neal, C.M. Cares: "Molecular dynamics simulations of discotic liquid crystals using a hybrid Gay-Berne Luckhurst-Romano potential", Liq. Cryst., 16(2), 257-266 (1994)
- [34] J.F. Nye: "Physikal properties of crystals: Their representation by tensors and matrices", Clarendon Press, Oxford, ISBN# 0-19-851165-5 (1989)
- [35] G. Vertogen, W.H. de Jeu: "Thermotropic liquid crystals, fundamentals", Springer-Verlag, Berlin, ISBN# 3-540-17946-1 (1988)
- [36] E. Hecht: "Optics", Addison-Wesley, ISBN# 0-201-11611-1 (1987)
- [37] F. Pedrotti, L. Pedrotti: "Optik: Eine Einführung", Prentice Hall Verlag, München, ISBN# 3-8272-9510-6 (1996)
- [38] C.J.F. Böttcher: "Theory of electric polarisation", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, ISBN# 0-444-41019-8 (1973)
- [39] W. Kleber: "Einführung in die Kristallographie", Verlag Technik GmbH Berlin, 17. Aufl., ISBN# 3-341-00479 (1990)
- [40] Bergmann, Schaefer: "Lehrbuch der Experimentalphysik", Bd. 3: "Optik", 9. Aufl., ISBN# 3-11-012973-6 (1993)
- [41] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: "Lehrbuch der Theoretischen Physik", Bd. 7:
 "Elastizitätstheorie", Akademie Verlag Berlin GmbH, ISBN# 3-05-500580-5 (1991)
- [42] C.W. Oseen: "The theory of liquid crystals", Trans. Faraday Soc., 29, 883-899 (1933)
- [43] H. Zocher: "The effect of a magnetic fild on the nematic state", Trans. Faraday Soc., 29, 945-957 (1933)

- [44] F.C. Frank: "I. Liquid crystals: On the theory of liquid crystals", Discuss. Faraday Soc., 25, 19-28 (1958)
- [45] J.L. Ericksen: "Conservation laws for liquid crystals", Trans. Soc. Reol., 5, 23-34 (1961)
- [46] R. Stannarius: "Elastic properties of nematic liquid crystals" in D. Demus et al. (Ed.): "Handbook of liquid crystals", Vol. 2A, Wiley-VCH Weinheim (1998), ISBN# 3-527-29271-3
- [47] V.A. Raghunathan, N.V. Madhusudana, S. Chandrasekhar: "Bend and splay elastic constant of a discotic nematic", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 148, 77-83 (1987)
- [48] T. Warmerdam, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra: "Dynamics of the Frederiks transition in nematics consisting of disc-like molecules. Thermal dependence of a bend viscosity coefficient", Liq. Cryst., 3(8), 1105-1114 (1988)
- [49] T. Warmerdam, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra: "Measurements of the ratio of the frank constants for splay and bend in nematics of disc-like molecules. 2,3,6,7,10,11-hexakis(palkyloxybenzoyloxy)triphenylenes", Liq. Cryst., 3(3), 369-380 (1988)
- [50] T. Warmerdam, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J.C. van Miltenburg, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra:
 "Discotic liquid crystals. Physical parameters of some 2,3,7,8,12,13-hexa(alkanoyloxy)-truxenes. Observation of a re-entrant isotropic phase in a pure disc-like mesogen", Liq. Cryst., 3(8), 1087-1104 (1988)
- [51] K. Sokalski, Th. W. Ruijgrok:"Elastic constants for liquid crystals of disc-like molecules" Physica, 113A, 126-132 (1982)
- [52] J. Stelzer, M.A. Bates, L. Longa, G.R.Luckhurst: Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVII. The direct pair correlation function of the Gay-Berne discotic nematic and estimates of its elastic constants", J. Chem. Phys., **107**(18), 7483-7492 (1997)
- [53] L. Pohl, U. Finkenzeller: "Physical properties of liquid crystals" in B. Bahadur "Liquid crystals: Application and uses", World Scientific, Singapore, ISBN# 981-02-0110-9 (1990)
- [54] O. Lehmann: "Die Struktur schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten", Ann. Phys., 48(22), 725-769 (1915).
- [55] J. Malthete, C. Destrade, N.H. Tinh, J. Jacques: "A pure disc-like molecule with cholesteric properties", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 64, 233-238 (1981)
- [56] I. Cho, Y. Lim: "Synthesis and morphology of new discogenic phtalocyanine derivatives", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 154, 9-26 (1988)

- [57] H. Stegemeyer, H. Finkelmann: "Treatment of cholesteric liquid crystalline mixtures by means of the Goossens theory", Chem. Phys. Lett., **23**(2), 227-232 (1973)
- [58] A. Göbel-Wunsch, G. Heppke: "Temperaturfunktion der durch Mehrfachdotierung mit chiralen Verbindungen in einer nematischen Phase induzierten Helixganghöhe", Z. Naturforsch., 34a, 594-599 (1979)
- [59] D.J. Caldwell, H. Eyring: "The theory of optical activity", Wiley-Interscience, New York, ISBN# 0-471-12980-1 (1971)
- [60] C. Mauguin, Bull. Soc. franç. Minér., 34, 71ff (1911); Zitiert in [72]
- [61] H. Stegemeyer: "Helixstruktur und optische Aktivität in flüssigen Kristallen", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78(9), 861-869 (1974)
- [62] J.L. Fergason: "Cholesteric structure I. Optical properties", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1, 203-307 (1966)
- [63] Hl. De Vries: "Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals", Acta. Cryst., 4, 219-226 (1950)
- [64] E.H. Korte: "Infrared rotatory dispersion of binary cholesteric mixtures", J. Chem. Phys., 66(1), 99-103 (1977)
- [65] D.W. Berreman: "Twisted smectic C phase: Unique optical properties", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 22, 175-184 (1973)
- [66] C. Oldano, P. Allia, L. Trossi: "Optical properties of anisotropic periodic helical structures", J. Physique, 46, 573-582 (1975)
- [67] A.C. Neville and S.Caveney: "Scarabaeid (June) beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals ", Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., 44, 531ff (1969)
- [68] G.H. Brown, J.J. Wolken: "Liquid crystals and biological structures", Academic Press, Inc., Ney York, ISBN# 0-12-136850-5 (1979)
- [69] P. G. de Gennes and J. Prost: "The Physics of Liquid Crystals", Oxford (Clarendon Press), 279-281, ISBN# 0-19-851785-8 (1993)
- [70] D.W. Berreman, T.J. Scheffer: "Reflection and transmission by single-domain cholesteric liquid crystal films: Theory and verification", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 11, 395-405 (1970)
- [71] P.N. Keating: "A theory of the cholesteric mesophase", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 315-326 (1969)

- [72] W.J.A. Goossens: "A molecular theory of the cholesteric phase and of the twisting power of optically active molecules in a nematic liquid crystal", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 237-211 (1971)
- [73] H. Finkelmann, H. Stegemeyer: "Temperature dependence of the intrinsic pitch in induced cholesteric systems", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 1302-1308 (1978)
- [74] W.J.A. Goossens: "Temperature dependence of the pitch in cholesteric liquid crystals: A molecular statistical theory", J. Physique Coll., 4, C3, 158-163 (1979)
- [75] B.W. van der Meer, G. Vertogen: "Elastic constants as key for a molecular model of cholesterics", Phys. Lett., 71A (5,6), 486-488 (1979)
- [76] H.W. Gibson: "Cholesteric Mesophases" in F.D. Saeva (Ed.): "Liquid crystals the fourth state of matter", Marcel Dekker, Inc., New York, 99-162, ISBN# 0-8247-6813-2 (1979)
- [77] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio: "Nummerical prediction of twisting power for chiral dopants", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 290, 109-118 (1996)
- [78] H. Stegemeyer, Th. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit, F. Porsch: "Thermodynamik, structural and morphological studies on liquid-crystalline blue phases", Liq. Cryst., 1(1), 3-28 (1986)
- [79] P.P. Crooker: "The cholesteric blue phases: A progess report", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 98, 31-45 (1983)
- [80] Ch. Papenfuß: "Über die Blue Phase in neuen Verbindungen und in bekannten Systemen mit ungewöhnlichen Eigenschaften", Diplomarbeit, TU Berlin (1988)
- [81] H. Onusseit, H. Stegemeyer: "Observation of direct phase transition smectic A blue phases in a liquid crystalline mixed system", Z. Naturforsch, 39a, 658-661 (1984)
- [82] M.H. Li, V. Laux, H.-T. Nguyen, G. Sigaud, P. Barois, N. Isaert: "Blue Phases and twist grain boundary phases (TGBA and TGBC) in a series of fluoro-substituted chiral tolane derivatives", Liq. Cryst., 23(3), 389-408 (1997)
- [83] M.-H. Li, H.-T. Nguyen, G. Sigaud: "A chiral material with a new phase sequence: Twist grain boundary smectic A phase-blue phase", Liq. Cryst., 20(3), 361-365 (1996)
- [84] B. Pansu, M.H. Li, H.T. Nguyen: "Structural measurements in blue phases with smectic ordering", J. Phys. II France, 7, 751-763 (1997)
- [85] S. Meiboom, M. Sammon, W.F. Brinkman: "Lattice of disclinations: The structure of the blue phases of cholesteric liquid crystals", Phys. Rev. A, 27(1), 438-454 (1983)

- [86] H. Grebel, R.M. Hornreich, Shtrikman: "Landau theory of cholesteric blue phases: The role of higher harmonics", Phys. Rev. A, **30**(6), 3264-3278 (1984)
- [87] D.K. Yang, P.P. Crooker: "Chiral-racemic phase diagrams of blue-phase liquid crystals", Phys. Rev. A, 35(10), 4419-4432 (1987)
- [88] J. Englert, L. Longa, H-.R. Trebin: "Cubic bond orientational order in liquid crystalline blue phases. Role of higher stars", Liq. Cryst., 21(2), 243-253 (1996)
- [89] J. Englert: "Über den Einfluß von Fluktuationen auf die chiral-nematischen Blauen Phasen", Dissertation, Universität Stuttgart, Shaker Verlag, ISBN# 3-8265-4111-1 (1998)
- [90] J. Englert, L. Longa, H. Stark, H.-R. Trebin: "Fluctuations dominate the phase diagram of chiral nematic liquid crystals", Phys. Rev. Lett., 81, 1457-1460 (1998)
- [91] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: "Lehrbuch der Theoretischen Physik", Band V, Teil 1, 6. Aufl., Akademie-Verlag Berlin, ISBN# 3-8171-1329-3 (1984)
- [92] H.-R. Trebin: "Flüssigkristalline Blaue Phasen", Phys. Bl., 44, 221-226 (1988)
- [93] G.M. Barrow: "Physikalische Chemie", Teil II, 6. Aufl., Bohmann-Verlag Wien, ISBN# 3-528-53806-6 (1984)
- [94] R.M. Hornreich, S. Shtrikman: "Optical selection rules and structures of cholesteric blue phases", Phys. Lett., 82A(7), 345-349 (1981)
- [95] S. Meiboom, M. Sammon, D.W. Berreman: "Lattice symmetrie of the cholesteric blue phases", Phys. Rev. A, 28(6), 3553-3560 (1983)
- [96] R.M. Hornreich, S. Shtrikman: "Theory of light scattering in cholesteric blue phases", Phys. Rev. A, 28(3), 1791-1807 (1983)
- [97] T. Hashimoto, K. Yamasaki, S.Koizumi, H. Hasegawa: "Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers", Macromolecules, 26, 2895-2904 (1994)
- [98] T. Hashimoto, S. Koizumi, H. Hasegawa: "Ordered structure in blends of block copolymers. 2. Self-assembly for immiscible lamella-forming copolymers", Macromolecules, 27, 1562-1570 (1994)
- [99] E. Dubois-Violette, B. Pansu: "Frustration and related topology of blue phases", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 151-182 (1988)
- [100] M. Marcus: "Quasicrystalline behaviour and phase transition in cholesteric blue phase", J. Phys., 42, 61-70, (1981)

- [101] H.-S. Kitzerow, P.P. Crooker, G. Heppke: "Line shapes of field-induced blue-phase-III selective reflections", Phys. Rev. Lett, 67(16), 2151-2154 (1991)
- [102] P.J. Collings: "Optical rotatory dispersion measurements in the third cholesteric blue phase", Phys. Rev. A, 30(4), 1990-1983 (1984)
- [103] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, S.P. Krylova: "Selective optical reflection in the fog phase", JETP Lett., 42(1), 16-19 (1985)
- [104] J. Thoen: "Adiabatic scanning calorimetric results for the blue phases of cholesteryl nonanoate", Phys. Rev. A, 37(5), 1754-1759 (1988)
- [105] R.M. Hornreich, S. Shtrikman: "Broken icosahedral symmetry: A quasicrystalline structure for cholesteric blue phase III", Phys. Rev. Lett., 56(16), 1723-1726 (1986)
- [106] L. Longa, W. Fink, H.-R. Trebin: "Liquid-crystalline blue phase III and structures of broken icosahedral symmetry", Phys. Rev. E, 48, 2296-2303 (1993)
- [107] J.A.N. Zasadzinski, S. Meiboom, M.S. Sammon, D.W. Berreman: "Freeze-fracture electron-microscope observations of the blue phase III", Phys. Rev. Lett., 57(3), 364-367 (1986)
- [108] P.P. Crooker, H.-S. Kitzerow: "Blue Phases", Cond. Mater. News, 1(3), 6-10 (1992)
- [109] Z. Kutnjak, C.W. Garland, C.G. Schatz, P.J. Collings, Ch.J. Booth, J.W. Goodby: "Critical point for the blue-phaseIII-isotropic phase transition in chiral liquid crystals", Phys. Rev. E, 53(5), 4955-4963 (1996)
- [110] T.C. Lubensky, H. Stark: "Theory of a critical point in the blue-phaseIII-isotropic phase diagram", Phys. Rev. E, 53(1), 714-720 (1996)
- [111] R. Memmer: "Computer simulation of chiral liquid crystal phases The chiral Gay-Berne mesogen - ", 26. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle", 14, (1997)
- [112] R. Memmer: "Computer simulation of chiral liquid crystal phases VII. The chiral Gay-Berne discogen", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102, 1002-1010 (1998)
- [113] G. Heppke, M. Krumrey, F. Oestreicher: "Observation of electro-optical effects in blue phase systems", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 99, 99-105 (1984)
- [114] H.-S. Kitzerow: "The effect of electric fields on blue phases", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 202, 51-83 (1991)
- [115] K. Stierstadt: "Physik der Materie", VCH, Weinheim, ISBN# 3-527-26921-5 (1989)

- [116] G. Heppke, B. Jérôme, H.-S. Kitzerow, P. Pieranski: "Electrostriction of the cholesteric blue phases BPI and BPII in mixtures with positive dielectric anisotropy", J. Phys. France, 50, 2991-2998 (1989)
- [117] G. Heppke, B. Jérôme, H.-S. Kitzerow, P. Pieranski: "Electrostriction of BPI and BPII for blue phase systems with negative dielectric anisotropy", J. Phys. France, 50, 549-562 (1989)
- [118] F. Porsch, H. Stegemeyer: "Elektrostriktion der Blauen Phasen", Bericht zum Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide" (1988), Beitrag II.3
- [119] V.E. Dmitrienko: "Electro-optic effects in blue phases", Liq. Cryst., 5(3), 847-851 (1989)
- [120] H. Stark: "Elektrostriktion in flüssigkristallinen Blauen Phasen", Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1989)
- [121] H.-S. Kitzerow: "Untersuchungen zum Einfluß von Molekülstruktur, Chiralität und elektrischem Feld auf das Auftreten und die Struktur flüssigkristalliner Blauer Phasen", Dissertation, TU Berlin (1989)
- [122] D. Demus, L. Richter: "Textures of liquid crystals", VEB Deutscher Verlag f
 ür Grundstoffindustrie, Leipzig (1980)
- [123] G.W. Gray, J.W. Goodby: "Smectic liquid crystals Textures and structures", Heyden & Son, Inc., Philadelphia (1984), ISBN# 0-249-44168-9
- [124] S.T. Lagerwall: "Ferroelectric liquid crystals" in D. Demus et al. (Ed.): "Handbook of liquid crystals", Vol. 2B, Wiley-VCH Weinheim 515-664 (1998), ISBN# 3-527-29491-0
- [125] S. Chandrasekhar, G.S. Ranganath: "Discotic liquid crystals", Rep. Prog. Phys., 53, 57-84 (1990)
- [126] E. Fontes, P.A. Heiney, M. Ohba, J.N. Haseltine, A.B. Smith III: "Molecular disorder in columnar-phase discotic liquid-crystal strands", Phys. Rev. A, 37(4), 1329-1334 (1988)
- [127] D. Ghose, T.R. Bose, J. Saha, C.D. Mukherjee, M.K. Roy, M. Saha: "A molecular meanfield model for the biaxial rectangular discotic phase with herring-bone packing of tilted molecules", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 264, 165-179 (1995)
- [128] A.M. Levelut: "Structures des Phases Mesomorphes formees de Molecules Discoides", J. Chim. Phys., 80(1), 149-161 (1983)
- [129] B. Glüsen, A. Kettner, J.H. Wendorff: "A plastic columnar discotic phase", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 303, 115-120 (1997)

- [130] C.F. van Nostrum, A.W. Bosman, G.H. Gelinck, P.G. Schouten, J.M. Warman, A.P.M. Kentgens, M.A.C. Devillers, A.Meijerink, S.J. Picken, U. Sohling, A.-J. Schouten, R.J.M. Nolte: "Supramolecular strukture, physikal properties, and Langmuir-Blodgett film formation of an optically active liquid-crystalline phthalocyanine", Chem. Eur. J., 1(3), 171-182 (1995)
- [131] A.J. Lovinger, C. Nuckolls, T.J. Katz: "Structure and morphology of helicene fibers", J. Am. Chem. Soc., 120, 264-268 (1998)
- [132] G. Yan, T.C. Lubensky: "Chiral discotic columnar phases in liquid crystals", J. Phys. France II, 7, 1023-1030 (1997)
- [133] W.K. Lee, P.A. Heiney, J.P. McCauley, JR. Smith, A.B. Smith: "Fourier transform infrared absorption study of hexa(hexylthio)triphenylene: A discotic liquid crystal", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 198, 273-284 (1991)
- [134] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J.H. Wendorff: "Induktion flüssigkristalliner Phasen: Discotische Systeme durch Dotierung amorpher Polymere mit Elektronenacceptoren", Angew. Chem., 101, 934-938 (1989)
- [135] D. Singer: "Neue makrodiscotische Flüssigkristalle mesomorphe Aggregationsformen und ihre Beeinflussung", Dissertation, TU Berlin (1994)
- [136] A.R.A. Palmans, J.A.J.M. Vekemans, R.A.Hikmet, H. Fischer, E.W. Meijer: "Lyotropic liquid-crystalline behavior in disc-shaped compounds incorperating the 3,3'-Di(acylamino-2,2'-bipyridine unit", Adv. Mater., 10(11), 873-876 (1998)
- [137] J. Prost: "Symmetry and new liquid crystalline phases" in N. Boccara (Ed.): "Symmetries and broken symmetries in condensed matter physics", Proc. of the Colloque Pierre Curie, Paris, ISBN# 2-903667-004 (1981)
- [138] H. Bock, W. Helfrich: "Ferroelectrically switchable columnar liquid crystals", Liq. Cryst., 12(4), 697-703 (1992)
- [139] H. Bock, W. Helfrich: "Two ferroelectric phases of a columnar dibenzopyrene", Liq. Cryst., 18(3), 387-399 (1995)
- [140] A.M. Levelut, J. Malthête, C. Destrade, N.H. Tinh: "Structural features of the hexagonal phase of phasmidic liquid crystal", Liq. Cryst., 2(6), 877-888 (1987)
- [141] R. Kleppinger, C.P. Lillya, C. Yang: "Discotic liquid crystals through molecular selfassembly", J. Am. Chem. Soc., 119(18), 4097-4102 (1997)
- [142] J. Malthête, H.T. Nguyen, C. Destrade: "Phasmids and polycatenar mesogens", Liq. Cryst., 13(2), 171-187 (1993)

[143] P.W. Atkins: "Physikalische Chemie", VCH-Weinheim, ISBN# 3-527-29275-6 (1996)

- [144] R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog: "The specification of assymmetric configuration in organic chemistry", Experienta, 12, 81-124 (1956)
- [145] F. Vögtle: "Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie", Teubner-Studienbücher;Chemie, Kapitel 3.5 "[7]Helicen und weitere Helicene", ISBN# 3-519-03503-0 (1989)
- [146] N.N. Greenwood, A. Earnshaw: "Chemie der Elemente", VCH-Weinheim, 1. Aufl., ISBN# 3-527-26169-9 (1988)
- [147] J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen: "Enantiomers, Racemates, and Resolutions", Krieger Publishing Company, Malabar Florida, ISBN# 0-89464-876-4 (1994)
- [148] U. De Rossi, S. Dähne, S.C.J. Meskers, H.P.J.M. Dekkers: "Spontane Bildung von optischer Aktivität in J-Aggregaten mit Davydov-Aufspaltung", Angew. Chem. 108(7), 827-830 (1996)
- [149] E. Fontes, P. Heiney, W.H. de Jeu: "Liquid-crystalline and helical order in a discotic mesophase", Phys. Rev. Lett., 61(10), 1202-1205 (1988)
- [150] O.D. Lavrentovich, V.M. Pergamenshchik: "Periodic domain struktures in thin hybrid nematic layers", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 179, 125-132 (1990)
- [151] N. Usol´tseva, K. Praefcke, D. Blunk: "Chiral order formation in lyomesomorphic compositions of non-chiral chemical compounds", Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. eng., 3319, 319-325 (1998)
- [152] J.V.Selinger, Z.-G. Wang, R.F. Bruinsma, C.M. Knobler: "Chiral symmetry breaking in Langmuir Monolayers and smectic films", Phys. Rev. Lett., 70(8), 1139-1142
- [153] J.V. Selinger, R.L.B. Selinger: "Theory of chiral defects in Langmuir monolayers", Phys. Rev. E, 51(2), R860-R863 (1995)
- [154] W.J. Kauzmann, J.E. Walter, H. Eyring: "Theories of optical rotatory power", Chem. Rev., 26, 339-407 (1940)
- [155] J.W. Goodby, A.J. Slaney, C.J. Booth, I. Nishiyama, J.D. Vuijk, P. Styring, K.J. Toyne:
 "Chirality and frustration in ordered fluids", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 243, 231-298 (1994)
- [156] S.R. Renn, T.C. Lubensky:" Abriskosov dislocation lattice in a model of the cholesteric-tosmectic-A transition", Phys. Rev. A, 38(4), 2132-2147 (1988)
- [157] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S. Patel: Characterization of a new helical smectic liquid crystal", Letters to Nature, Nature, 337, 449-452 (1989)

- [158] Van der Meer: "Molecular models for cholesteric and smectic liquid crystals", Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, Niederland (1979)
- [159] T.C. Lubensky, A.B. Harris, R.D. Kamin, G. Yan: "Chirality in liquid crystals: From microscopic origins to macroscopic strukture", Ferroelectrics, 212, 1-20 (1998)
- [160] Ch. Bahr, C. Escher, D. Fliegner, G. Heppke, H. Molsen: "Behaviour of helical pitch in cholesteric and chiral smectic C* phases", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95(10), 1233-1237 (1991)
- [161] H.-G. Kuball, H. Brüning: "Helical twisting power and circular dichroism as chirality observations: The intramolecular and intermolecular chirality transfer", Chirality, 9, 407-423 (1997)
- [162] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, A. Schönhofer: "Helical twisting power of chiral mono- and Bis-aminoantraquinones", J. Mater. Chem., 5(12), 2167-2174 (1995)
- [163] H.G.- Kuball, Th. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer: "Chiral induction by optically active aminoanthraquinones in nematic phases", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 261, 205-16 (1995)
- [164] P.G. de Gennes: "The physics of liquid crystals", Clarendon Press, Oxford, ISBN# 0-19-851285-6 (1974)
- [165] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. Maclennan, N.A. Clark, E. Körblova, D.M. Walba: "Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules", Science, 278, 1924-1927 (1997)
- [166] A.B. Buda, Th. Auf der Heyde, K. Mislow: "Quantifizierung der Chiralität", Angew. Chem. 104, 1012-1013 (1992)
- [167] J. Jäckle: "Glas Festkörper oder Flüssigkeit ?", Physik in unserer Zeit, 12 (3), 82-89 (1981)
- [168] J. Jäckle: "Models of the glass transition", Rep. Prog. Phys., 49, 171-231 (1986)
- [169] C. A. Angel, W. Sichina: "Thermodynamics of the glass transition: Empirical aspects", New York Ann. Acad. Sci., 279, 53-67 (1976)
- [170] A. Feltz: "Amorphe und glasartige anorganische Festkörper", Akademie-Verlag, Berlin-GDR, Bestellnr.: 763-034-1 (1983)
- [171] E.-J. Donth: "Glasübergang", Akademie-Verlag Berlin-GDR, ISSN# 0084-098 X (1981)
- [172] H. Vogel: "Das Temperaturabhänigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, Physik. Zeitschr. 22, 645-646 (1921)
- [173] G. S. Fulcher, J. Am. Cer. Soc., 8, 789ff (1925); Zitiert in [203]

- [174] G. Tammann, W. Hesse: "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten", Z. Anorg. allg. Chem., 156, 245-257 (1926)
- [175] H. Schmid: "Speichereffekte in niedermolekularen Flüssigkristallen im Glaszustand", Dissertation, TU Berlin (1994)
- [176] H.J. Eichler, P. Günter, D.W. Pohl: "Laser-induced dynamic gratings", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, ISBN# 3-540-15875-8, (1986)
- [177] W. Hoppe: "Elektronenmikroskopie" in Hoppe, Lohmann, Markl, Ziegler "Biophysik", New York / Heidelberg: Springer Verlag, 67-85 (1978)
- [178] M.R. Howells, J. Kirz, D. Sayre: "Röntgenmikroskopie", Spektrum der Wissenschaft, 4, 70-77 (1991)
- [179] F.-J. Heiszler: "Neue Methoden hochauflösender Mikroskope", MNU 51(4), 247-252 (1998).
- [180] G. Binnig, H. Rohrer: a) "Scanning tunneling microscopy", Helv. Phys. Acta, 55, 726-735 (1982); b) "Das Raster-Tunnel-Mikroskop", Spektrum der Wissenschaft, 10, 62-68 (1985)
- [181] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber: "Atomic force microscope", Phys. Rev. Lett., 56, 930-933 (1986)
- [182] Produktinformationen (1998): a) Digital Instruments, 112 Robin Hill Road, Santa Barbara, CA 93117 (www.di.com); b) TopoMetrix Corporation, 5403 Betsy Ross Drive, Santa Clara, CA 95054-1162 (www.topometrix.com)
- [183] C.F. Quate: "The AFM as a tool for surface imaging", Surface Science, 299/300, 980-995 (1994)
- [184] W.M. Heckel: a) "Einblicke in die Erbsubstanz", Bild der Wissenschaft, 11, 76-79 (1993);
 b) "DNA-Basen im Rastertunnelmikroskop", Physikal. Blätter, 49, 417-419 (1993)
- [185] H. Oberleithner: "Lebensvorgänge im Rasterkraftmikroskop", Spektrum der Wissenschaft, 4, 76-84 (1996)
- [186] R.M. Nyffenegger, R.M. Penner: "Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: Progress since 1991", Chem. Rev., 97, 1195-1230 (1997)
- [187] G. Widmann, R. Riesen: "Thermoanalyse, Anwendungen, Begriffe, Methoden",2.Aufl., Hüthig Verlag Heidelberg, ISBN# 3-7785-1519-5 (1984)
- [188] H. Gruler, T.J.Scheffer, G. Meier: "Elastic constants of the normal deformation", Z. Naturforsch., 27a, 966-976 (1972)

- [189] Hp. Schad, B. Scheuble, J. Nehring: "On the field dependence of the optical phase difference and capacitance on nematic layers", J. Chem. Phys., **71**, 5140-5143 (1979)
- [190] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: "Taschenbuch der Mathematik", Kapitel 19, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, ISBN# 3-8171-2003-6, (1997)
- [191] P. Pieranski, F. Borchard, E. Guyon: "Static and dynamic behaviour of a nematic liquid crystal in a magnetic field. Part II: Dynamics", J. Phys., **34**, 35-48 (1973)
- [192] G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmeier: "Application of Liquid Crystals", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, ISBN# 0-387-07302-7(1975)
- [193] M. Kawaida, T. Yamaguchi, T. Akahane: "Measurement of refractive indices of ferroelectric SmC* liquid crystals by the Fabry-Perot interference method", Jpn. J. Appl. Phys, 28(9), 1602-1605 (1989)
- [194] H. Günzler, H. Böck: "IR-Spektroskopie Eine Einführung", VCH Weinheim, ISBN# 3-527-21043-1, 263-265 (1975)
- [195] G. Engeln-Müllges, F. Reutter: "Formelsammlung zur nummerischen Mathematik", BI-Wiss.-Verl., 3. Aufl., Kapitel 9, ISBN# 3-411-14312-6, (1991)
- [196] E. Merck Darmstadt, Datenblatt: "Nematic Mixtures", Table 1, Fri. Aug. 28 (1992)
- [197] W. Kossel, V. Loeck, H. Voges: "Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen Röntgenstrahlung", Zeitsch. f. Physik, 94, 139-144 (1935)
- [198] P. E. Cladis, T. Garel, P. Pieranski: "Kossel Diagrams show electric-field-induced cubic-tetragonal structural transition in frustrated liquid -crystal blue phases", Phys. Rev. Lett., 57(22), 2841-44 (1986)
- [199] R.J. Miller, H. F. Gleeson: "Order parameter measurements from the Kossel diagrams of the liquid-crystal blue phases", Phys. Rev. E, 52(5), 5011-5016 (1995)
- [200] R.J. Miller, H. F. Gleeson: "Lattice parameter measurements from the Kossel diagrams of the cubic liquid crystal blue phases", J. Phys. *II France*, 6, 909-922 (1996)
- [201] P. Pieranski, E. Dubois-Violette, F. Rothen, L. Strzelecki: "Geometrie of Kossel lines in colloidal crystals", J. Physique, 42, 53-60 (1981)
- [202] F. Grandjean: "Sur l'existance de plans diffenciés équidistants normaux á l'axe optique dans les liquides anisotropes(cristaux liquides)" C.R. Acad. Sci. (Paris) 172, 71ff (1921)
- [203] R. Cano: "Etude du pouvoir rotatoire des cristaux-liquides cholestériques", Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 90, 333ff (1967).

- [204] R. Cano: "Interprétation des discontinuités de Grandjean", Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 91, 20-27 (1968)
- [205] F. Oestreicher: "Über induziert cholesterische Phasen und neue elektrooptische Anwendungsmöglichkeiten", Dissertation, TU Berlin (1984)
- [206] G. Heppke, F. Oestreicher: "Bestimmung des Helixdrehsinns cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode", Z. Naturforsch., **32a**, 899-901 (1977)
- [207] G. Heppke, F. Oestreicher: "Determination of the cholesteric screw sense", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 41, 245-249 (1978)
- [208] J.P. Berthault, J. Billard, J. Jacques: "Notes des membres et correspondants et notes présetées ou transmises par leurs soins", C.R. Acad. Sci. Paris, **284c**, 155-158 (1977)
- [209] P.R. Gerber: "On the determination of the cholesteric screw sense by the Grandjean-Canomethod", Z. Naturforsch, 35a, 619-622 (1980)
- [210] B. Sabaschus: "Physikalische Eigenschaften diskotisch nematischer Phasen", Dissertation, TU Berlin (1992)
- [211] G. Heppke, D. Krüerke, B. Sabaschus: "Investigations on a Discotic Cholesteric Phase", Poster B-17, 14th International Liquid Crystal Conference, Pisa Italy (1992)
- [212] M. Langner: "Neue radiale Multiin-Mesogene durch Kernvariation und Chiralisierung", Dissertation, TU Berlin (1996)
- [213] G. Pahl: "Cholesterische Phasen neuer chiraler Discoten", Diplomarbeit, TU Berlin (1994)
- [214] C. J. Booth, D. Krüerke, G. Heppke: "Highly twisting enantiomeric radial multiyne dopants for discotic liquid crystalline systems", J. Mater. Chem., 6(6), 927-934 (1996)
- [215] D. Singer: "Synthese flüssigkristalliner Hexaalkinylarene", Diplomarbeit, TU Berlin (1989)
- [216] M. Ebert, D.A. Jungbauer, R. Kleppinger, H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke: "Structural and dynamic properties of a new type of discotic nematic compounds", Liq. Cryst., 4(1), 53-67 (1989)
- [217] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer: "Hexaalkinyltriphenylen als neuer Typ nematischdiscotischer Kohlenwasserstoffe", Angew. Chem., 102, 200-102 (1990)
- [218] K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen, D. Singer: "Synthesen und ungewöhnliche Mesophasensequenzen von Kohlenwasserstoffen eines neuartigen Typs nicht-calamitischer Flüssigkristalle", Liq. Cryst., 5(1) 233-249 (1989)

- [219] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl,
 U. Barkowsky: "Neuartige Nematisch-Biaxiale Flüssigkristalle", 19. Freiburger
 Arbeitstagung "Flüssigkristalle", 10, (1990)
- [220] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl, S. Diele: "Thermotropic biaxial nematic phases with negative optical character", Liq. Cryst., 7(4), 589-594 (1990)
- [221] D.Janietz, K. Praefcke, D. Singer: "New disc-shaped mesogens based on pentakis(phenylethinyl)benzene derivatives", Liq. Cryst., 13(2), 247-253 (1993)
- [222] M. Ebert, G. Frick, A. Liebmann, J.H. Wendorff, B. Kohne, M. Langner, K.Praefcke, D. Singer: "Characterization of induced nematic columnar phases", 20. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle", **30**, (1991)
- [223] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, U. Bakowsky: "News on nematic-biaxial liquid crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 198, 393-405 (1991)
- [224] M. Langner, K. Praefcke, D. Krüerke, G. Heppke: "Chiral radial pentaynes exhibiting cholesteric discotic phases", J. Mater. Chem, 5(4), 693-699 (1996)
- [225] V. Vill: "Untersuchungen über den Einfluß von Molekülform und Polarität auf die mesomorphen Eigenschaften flüssigkristalliner Naturstoffderivate", Inaugural-Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1990)
- [226] A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe: "Columnar liquid crystals in oligosaccaride derivatives. II) Two types of discotic columnar liquid-crystalline phase of cellobiose alkanoates", Liq. Cryst., 12(2), 337-345 (1992)
- [227] C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, N.H. Tinh: "Truxene derivatives: A new family of disc-like liquid crystals with an inverted nematic-columnar sequence", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 67, 37-48 (1981)
- [228] C. Nuckolls, T.J. Katz: "Synthesis, structure, and properties of a helical columnar liquid crystal", J. Am. Chem. Soc., **120**(37), 9541-9544 (1998)
- [229] E. Merck Darmstadt, Datenblatt FO IC PAN/P, 19. December (1989)
- [230] G. Heppke, D. Lötzsch, F. Oestreicher: "Esters of (S)-1,2-propanediol and (R,R)-2,3-butanediol chiral compounds inducing cholesteric phases with a helix inversion", Z. Naturforsch., 42a, 279-283 (1987)
- [231] (E. Merck Darmstadt), Angaben aus: U. Müller: "Synthese und Untersuchung von Flüssigkristallen mit niederfrequenter dielektrischer Relaxation", Diplomarbeit, TU Berlin (1981)

- [232] E. Merck Darmstadt, Datenblatt V IC LCF, 10. April (1986)
- [233] F.-H. Kreuzer: "Flüssigkristalline Phasen aufweisende Zusammensetzungen auf der Basis cyclischer Organopolysiloxane, ihre Herstellung und deren Verwendung", EU-Patent, EP 0060335 B1 (1983); Kommerzielle, cholesterische Zyklopolysiloxane von Wacker-Chemie GmbH, München.
- [234] J.M. Gilli, M. Kamaye, P. Sixou: "Phases bleues 'figées' dans un polysiloxane mésomorphe", J. Phys. France, 50, 2911-2918 (1989)
- [235] R.S. Porter, J.F. Johnson: "The Rheology of liquid crystals", Rheology, 4, 317-345 (1967)
- [236] Christine Selbmann, private Mitteilungen über experimentelle Ergebnisse, TU Berlin (1999)
- [237] H. Kneppe, F. Schneider: "Thermotrope Flüssigkristalle" Kap. 8 in "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen" Hrsg: W.M. Kulicke, ISBN# 3-85739-115-4 (1986)
- [238] F. Leenhouts, A.J. Dekker, W.H. de Jeu: "Molecular structure and elastic constants of nematic liquid crystals", Phys. Lett., 72a(2), 155-158 (1979)
- [239] P.P. Karat, N.V. Madhusudana: "Elasticity and orientational order in some 4'-n-alkyl-4cyanobiphenyls: Part II", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40, 239-245 (1977)
- [240] I. Heynderickx, D.J. Broer, Y. Tervoort-Engelen: "Visualization of the cholesterictexture near a Grandjean line", Liq. Cryst., **15**, 745-748 (1993)
- [241] H. Stegemeyer, H. Onusseit, H. Finkelmann: "Formation of a blue phase in a liquid crystalline side chain polysiloxane", Makromol. Chem., Rapid. Commun., 10, 571-574 (1989)
- [242] H.-S. Kitzerow, H. Schmid, A. Ranft, G. Heppke, R.A.M. Hikmet, J. Lub: "Observation of blue phases in chiral networks" Liq. Cryst., 14, 911-916 (1993)
- [243] M. Möller, J.H. Wendorff, M. Werth, H.-W. Spiess: "The nature of the glass transition in a columnar hexagonal ordered phase", J. Non-Cryst. Solids, **170**, 295-299 (1994)
- [244] D. Krüerke, G. Heppke, J. Contzen: "Diskotisch nematische Gläser", **P23**, Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin (1994)
- [245] D. Gabor: "A new microscopic principle", Nature, 161, 777-778 (1948)
- [246] F.S. Chen, J.T. LaMacchia, D.B. Frazer: "Holographic storage in lithium niobate", Appl. Phys. Lett., **13**, 223-225 (1968)
- [247] H.M. Smith (ed.), Holographic Recording Materials, Topics in Applied Physics, Vol. 20 (Springer, Berlin 1977)

- [248] G. Barbastathis, A. Pu, D. Psaltis: "Shift multiplexed holographic 3D Disk", Proc. SPIE, 2689, 220-222 (1996)
- [249] V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Plate, S.A. Iavanov, V. Y. I.A. Yakovlev,
 "Thermotropic liquid-crystalline polymers: 14.* Thermo-recording on liquid-crystalline polymers with the aid of a laser beam", Polymer Commun., 24, 364-365 (1983)
- [250] H.J. Coles, R. Simon: "Liquid crystalline information storage device", UK Patent, GB 2 146 787 B (1983)
- [251] H.J. Coles, R. Simon: "High-resolution laser-addressed liquid crystal polymer storage display", Polymer, 26, 1801-1806 (1985)
- [252] M. Eich, J.H. Wendorff: "Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals", Macromol. Chem. Rapid. Commun., 8, 59-63 (1987)
- [253] K. Anderle, J.H. Wendorff: "Holographic recording, using liquid crystalline side chain polymers", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 243, 51-75 (1994)
- [254] R.L. Sutherland, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, T.J. Bunning, W.W. Adams: "Switchable holograms in new photopolymer-liquid crystal composite materials", Proc. SPIE 2404, 132-143 (1995)
- [255] H.-S. Kitzerow, J. Strauß, S.C. Jain: "Polymer-dispersed liquid crystals: holographic formation of switchable gratings", Proc. SPIE 2651, 80-91 (1996)
- [256] W. Wedler, D. Demus, H. Zaschke, K. Mohr, W. Schäfer, W. Weissflog: "Vitrification in low-molar-weight mesogenic compounds", J. Mater. Chem., 1, 347-356 (1991)
- [257] H.J. Eichler, G. Heppke, R. Macdonald, H. Schmid: "Reversible storage of light-induced gratings in low molar mass liquid crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 223 156-168 (1992)
- [258] H.J. Eichler, R. Elschner, R. Macdonald, G. Heppke, H. Schmid: "Storage of erasable laser induced holographic gratings in low molar mass cholesteric liquid crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 250, 293-302 (1994)
- [259] S.U. Vallerien, M. Werth, F. Kremer, H.W. Spiess: "Molecular dynamics and the glass transition in a columnar liquid crystal formed by a chiral discotic mesogen", Liq. Cryst., 8, 889-93 (1990)
- [260] D. Krüerke: "Physikalische Eigenschaften diskotisch cholesterischer Flüssigkristalle", Diplomarbeit, TU Berlin (1992)
- [261] J. Contzen: "Untersuchungen an diskotischen Flüssigkristallen im Glaszustand", Diplomarbeit, TU Berlin (1994)

- [262] J. Contzen, G. Heppke, H.-S. Kitzerow, D. Krüerke, H. Schmid: "Storage of laser-induced holographic gratings in discotic liquid crystals", Apply. Phys. B, 63, 605-608 (1996)
- [263] Wedler: "Über das Phasenverhalten und einiger physikalischer Eigenschaften niedermolekularer mesomorpher Glasbildner", Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle/S (1989)
- [264] D.G. McDonnell, "Thermotropic Liquid Crystals", ed. G.W. Gray, John Wiley, Chichester, ISBN# 0-471-91504-1 (1987)
- [265] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Sucrow, P. Appel, "Liquid crystalline norcholesterylesters: Influence of the axial methylgroups on the phase transitions and the cholesteric helix", Z. Naturforsch., 44a, 1127-1130 (1989)
- [266] T. Yamagishi, Y. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, "Cellulose, Structural and functional Aspects", ed. J. F. Kennedy, G. O. Phillips P. A. Williams, (John Wiley (Ellis Worwood)), 391-396 (1989).
- [267] I. Dierking, F. Gieselmann, P Zugenmaier, W. Kuczynski, S. T. Lagerwall, B. Stebler:
 "Investigations, of the structure of a cholesteric phase with a temperature induced helix inversion and of the succeeding S^{*}_C phase in thin liquid crystal cells", Liq. Cryst., 13, 45-55 (1993)
- [268] A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, W. Goodby: "Twist inversion in a cholesteric material containing a single chiral centre", J. Mater. Chem., 2, 805-810 (1992)
- [269] H. Finkelmann, H. Stegemeyer: "Helixinversion in einem binären Mischsystem nematisch/cholesterisch", Z. Naturforsch., 28a, 799-800 (1973)
- [270] G. Heppke, D. Lötzsch, F. Oestreicher: "Chirale Dotierstoffe mit außergewöhnlich hohem Verdrillungsvermögen", Z. Naturforsch., 41a, 1214-1218 (1986)
- [271] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppke: "Metallmesogene mit einer cholesterischen Mesophase", Angew. Chem., 8, 1238-1240 (1993);
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 1201ff (1993)
- [272] G. Heppke, M. Gunaratne, H.-S. Kitzerow, A. Kurtzborski, D. Lötzsch, F. Oestreicher, G. Scherowsky: "Neue experimentelle Ergebnisse und ein einfaches Modell zur Beschreibung der Helixinversion in induziert cholesterischen Phasen", Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide", C3.1, TU Berlin (1990)
- [273] H. Finkelmann, H. Stegemeyer: "Doppelte Helixinversion in einem binären System cholesterischer Komponenten mit Rechtshelix", Z. Naturforsch. 28a, 1046-1047 (1973)

- [274] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio: "A shape model for the twisting power of chiral solutes in nematics", Liq. Cryst., **19**(3), 397-399 (1995)
- [275] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio: "Shape model for ordering properties of molecular dopants inducing chiral mesophases", Mol. Phys., 87, 485-499 (1996)
- [276] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio: "Simple molecular model for induced cholesteric phases", Phys.Rev. E, 53, 681-688 (1996)
- [277] M. Brehm, H. Finkelmann, H. Stegemeyer: "Orientierung cholesterischer Mesophasen an mit Lecitin behandelten Oberflächen", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 883-886 (1974)
- [278] Fischer: "Critical pitch in thin cholesteric films with homeotropic boundaries",Z. Naturforsch., **31a**, 41-46 (1976)
- [279] S. Chandrasekhar: "Liquid Crystals", Cambridge University Press, ISBN# 0 521 42741 X (1994)
- [280] D.W. Berremann: "Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal", Phys. Rev. Lett., **28**, 1683-1686 (1972)
- [281] G. Heppke, F. Schneider: "Zur elektrischen Leitfähigkeit in nematischen Lösungen", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75(11), 1231-1236 (1971)
- [282] G. Heppke, F. Schneider: "Field induced surface charges in nematic electrolyte systems", Chem. Phys. Lett., 13(6), 548-551 (1972)
- [283] H. Kelker, R. Hatz: "Handbook of liquid crystals: Nematic phases in eletric fields", Kapitel 4.4., VCH Weinheim, ISBN# 3-527-25814-1 (1980)
- [284] J.C. Dubois, M. Hareng, S. Le Berre, J.N. Perbet: "Dielectric and hydrodynamic instabilities in certain classes of discotic mesophases", Appl. Phys. Lett., 38(1), 11-13 (1981)
- [285] B. Mourey, J.N. Perbet, M. Hareng, S. Le Berre: "Physical parameters of a fluid discotic mesopahse", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 84, 193-199 (1982)
- [286] C. Nuckolls, T.J. Katz, T. Verbiest, S. Van Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiesewalter, A.J. Lovinger, A. Persoons: "Circular dichroism and UV-visible absorption spectra of the Langmuir-Blodgett films of an aggregating helicen", J. Am. Chem. Soc., **120**, 8656-8660 (1998)
- [287] G.W. Gray, D.C. McDonnell: "The relationship between helical twist sense, absolute configuration and molecular structure for non-sterol cholesteric liquid crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 34, 211-217 (1977)

- [288] B.W. van der Meer, G. Vertogen: "On the odd-even effect in the helix of non-sterol cholesterogens", Z. Naturforsch., 34a, 1359-1361 (1979)
- [289] D. Lötzsch: "Über chirale Dotierstoffe für induziert cholesterische Phasen", Diplomarbeit, TU Berlin (1986)
- [290] J.W. Goodby: "Optical activity and ferroelectricity in liquid crystals", Science, 231, 350-355 (1986)
- [291] W.L. McMillan: "Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals", Phys. Rev. A, 4, 1238-1249 (1971)
- [292] E. I. Kats: "A model of a liquid crystal", Sov. Phys. JETP, 48(5), 916-920 (1978)
- [293] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S.Patel: "A new molecular ordering in helical liquid crystals", J. Am. Chem. Soc, 111, 8119-8125 (1989)
- [294] C. Giannessi: "Nematic-hexagonal discotic phase transition: Pretransitional enhancement of elastic constants", Phys. Rev. A, **28**, 350-357 (1983)
- [295] V.A. Belyakov, V.E. Dmitrienko: "Optics of chiral liquid crystals", Soviet scientific reviews / section A, 13(1), Harwood Academic Publishers - London (1989)
- [296] W. Greubel: "Bistability behavior of texture in cholesteric liquid cystals in an electric field", Appl. Phys. Lett., 25, 5-7 (1974)
- [297] N. Gaugh, D. Krüerke: Unveröffentlichte Ergebnisse, TU Berlin (1999)
- [298] P. G. de Gennes: "Structures en Domaines dans un nematique sous Champ magnetique", Solid State Comm., 8, 213-216 (1970)
- [299] H. Yokoyama, S. Kobayashi, H. Kamei: "Deformations of a planar nematic-isotropic interface in uniform and nonuniform elektric fields", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 129, 109-126 (1985)
- [300] M. Thieme, A. Hauser, A. Saupe: "Reliefs of liquid crystal surfaces and the influence of defects", 24. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle", 15, (1995)
- [301] B. D. Terris, R. J. Twieg, C. Nguyen, G. Sigaud, H. T. Nguyen: "Force microscopy of chiral liquid-crystal surfaces", Europhys. Lett., 19(2), 85-90 (1992)
- [302] H. Dumoulin, P. Pieranski, H. Delacroix, I. Erk, J.-M. Gilli, Y. Lansac: "Compared study of a quenched blue phase by direct transmission electron and atomic force microscopy", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 262, 221-233 (1995)
- [303] R. Meister, M.-A. Hallé, H. Dumoulin, P. Pieranski: "Structure of the cholesteric focal conic domains at the free surface", Phys. Rev. E, 54(4), 3771-3782 (1996)

- [304] R. Meister, H. Dumoulin, M.-A. Hallé, P. Pieranski: "The anchoring of a cholesteric liquid crystal at the free surface", J. Phys. II France, **6**, 827-844 (1996)
- [305] K. Ueberreiter: "Flüssigkeiten" in Bergmann-Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. IV. Walter de Gruyter, Berlin-New York. (1975)
- [306] M. Thieme: "Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen freier Oberflächen von thermotropen Flüssigkristallen im Glaszustand", Dissertation Halle/S (1997)
- [307] A. Saupe: "On the topography of free surfaces of liquid crystals", Abstract A1I01, 16th International Liquid Crystal Conference, Kent Ohio USA (1996)
- [308] T.J. Bunning, F.-H. Kreuzer: "Cyclosiloxane-based Liquid Crystalline Materials", TRIP 3, 318-323 (1995)
- [309] S.J. Picken: "Applications of Liquid Crystal Polymers: Fibre Spinning", Liquid Crystals Today, 6, 12-14 (1996)
- [310] T. Itoh, A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe: "Columnar liquid crystals in oligosaccharide derivatives: I. Discotic columnar liquid crystals in cellobiose octadecanoate and cellotriose hendecadecanoate", Liq. Cryst., 9(2), 221-228 (1991)
- [311] V.Vill, F.Fischer, J.Thiem: "Discotic peracylated glycosides", Liq. Cryst., 9(3), 451-455 (1991)
- [312] R. Alben: "Theory of the change in cholesteric pitch near cholesteric-smectic phase transitions", Mol. Cryst. Liq. Cryst, **20**, 231-238 (1973)
- [313] M. Krumrey: "Elektrooptische Untersuchungen an Blue Phase Systemen", Diplomarbeit, TU Berlin (1984)
- [314] K. Bergmann, H. Stegemeyer: "Optical properties of the isotropic mesophase formed by cholesterylesters", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **82**, 1309-1311 (1978).
- [315] G. Heppke, D. Krüerke, D. Lötzsch, M. Müller, H. Sawade, "New discotic Triphenylene derivatives exhibiting a Cholesteric Blue Phase and Ferroelectric Switching in Columnar Mesophases", 26. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle", 71, (1997)
- [316] N.H. Tinh, J.-C. Dubois, J. Malthete, C. Destrade: "Sur les synthéses de l'hexaalcoxytriphényléne, de nouvelles mésophases", C.R. Acad. Sc. Paris, 286, C463-C464 (1978)
- [317] D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer: "Fast photoconduction in highly ordered columnar phases of a discotic liquid crystal", Nature, **371**, 141-143, (1994)

- [318] P.L. Finn, P.E. Cladis: "Cholesteric blue phases in mixtures and in electric field", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 84, 159-192 (1982)
- [319] K. Spangenberg: "Wachstum und Auflösung der Kristalle", Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Gustav Fischer Verlag Jena 2.Aufl., Bd. 10, 362-401 (1935)
- [320] H. Onusseit, H. Stegemeyer: "Liquid single crystal of cholesteric blue phases", Z. Naturforsch., 36a, 1083-1085 (1981)
- [321] Th. Blümel, H. Stegemeyer: "On the origin of Grandjean-Cano lines in liquid-crystalline blue phases", Liq. Cryst., **3**(2), 195-201 (1988)
- [322] E.I. Demikov, V.K. Dolganov, S.P. Krylova: "Diffraction of light in ordered and disordered structures of liquid-crystal blue phases", Sov. Phys. JETP, 66, 998-1001 (1987)
- [323] D. Tomazos, G. Out, J.A. Heck, G. Johansson, V. Percec, M. Möller: "Isomorphism within hexagonal columnar mesophase of molecular and macromolecular self- and co-assembled columns containing tapered groups", Liq. Cryst., 16(3), 509-527 (1994)
- [324] T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. Yasuhara: "Mesomorpic behaviour of 1,3-phenylene bis[4(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds", Liq. Cryst., 17(5), 659-666 (1994)
- [325] a) W. Weissflog, Ch. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth: "New banana-shaped mesogenes", Proc. SPIE, 3319, 14-19, (1998);
 b) Diele et al., private Mitteilungen (1998)

Liste der Veröffentlichungen, in denen Teilergebnisse dieser Arbeit enthalten sind:

Publikationen

- "First Observation of Selective Reflection and Blue Phases in Chiral Discotic Liquid Crystals"
 D. Krüerke, H.-S. Kitzerow, G. Heppke, V. Vill Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97(10) (1993) 1371-1375.
- "Chiral Radial Pentaynes Exhibiting Cholesteric Discotic Phases" M. Langner, K. Praefcke, G. Heppke and D. Krüerke J. Mater. Chem. 5(4) (1995) 693-699.
- "Storage of Laser-Induced Holographic Gratings in Discotic Liquid Crystals" J. Contzen, G. Heppke, H.-S. Kitzerow, D. Krüerke, H. Schmid Appl. Phys. B 63 (1996) 605-608.
- "Investigations on Electrooptical Effects in Chiral Discotic Columnar Mesophases"
 G. Heppke, D. Krüerke, M. Müller
 Ferroelectrics 179 (1996) 203-209.
- 5. "Highly Twisting Enantiomeric Radial Multiyne Dopants For Discotic Liquid-Crystalline Systems"
 C.J. Booth, D. Krüerke and G. Heppke
 J. Mater. Chem. 6(6) (1996) 927-934.
- 6. "Surface-Imaging of Frozen Blue Phases in a Discotic Liquid Crystal with Atomic Force Microscopy"
 A. Hauser, M. Thieme, A. Saupe, G. Heppke, D. Krüerke
 J. Mater. Chem., 7(11) (1997) 2223-2229.
- 7. "First Observation of Electromechanical Effects in a Chiral Ferroelectric Columnar Liquid Crystal"
 A. Jakli, M. Müller, D. Krüerke, G. Heppke Liq. Cryst. 24(3) (1998) 467-472.
- "Scanning Force Microscopy of Calamitic and Discotic Cholesteric Liquid Crystals and the Molecular Orientation at the Surface"
 G. Heppke, D. Krüerke, A. Hauser, M. Thieme, A. Saupe In Vorbereitung.
- "Spontaneous Optical Resolution of Achiral Banana-Shaped Liquid Crystals"
 G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Lötzsch, P. J. Collings In Vorbereitung.
- "Surface imaging of supramolecular structures of achiral bent-shaped liquid crystals"
 G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, J. Rabe, W. Stocker
 In Vorbereitung.

 "Static and Dynamic Molecular Arrangements in Ferroelectrically Switchable Columnar Liquid Crystals"
 S.V. Shilov, M. Müller, D. Krüerke, H. Skupin, G. Heppke, F. Kremer In Vorbereitung.

Vorträge

- "First Observation of Blue Phases in Discotic Cholesteric Liquid Crystals" <u>D. Krüerke</u>, B. Sabaschus, H.-S. Kitzerow, G. Heppke. Invited Lecture I-15, European Conference on Liquid Crystals Science and Technology, Flims Switzerland (1993)
- "Blaue Phasen diskotischer Flüssigkristalle"
 <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke.
 Kolloquium des Iwan-N.-Stranski Institut der Technischen Universitat Berlin (1993).
- 14. "Chiralität in diskotisch-nematischen und kolumnaren Phasen" H. Bock, <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke. Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide", TU Berlin (1993).
- "Untersuchungen der Helixstruktur diskotisch cholesterischer Pentain-Nematogene" M. Langner, <u>D. Krüerke</u>, K. Praefcke, G. Heppke. 23. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1994).
- "Switchable columnar Phases"
 G. Heppke, D. Krüerke, <u>M. Müller</u>.
 Ferroelectric Liquid Crystal Conference, Cambridge UK (1995).
- 17. "Konoskopie an Flüssigkristallen"
 <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke.
 Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide", TU- Berlin (1996).
- 18. "Surface-Imaging of Frozen Blue Phases in a Discotic Liquid Crystal with Atomic Force Microscopy"
 M. Thieme, A. Hauser, A. Saupe, <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke.
 25. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1996)
- "Blaue Phasen diskotisch cholesterischer Flüssigkristalle" <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke. Max-Plank Gesellschaft "Flüssigkristalline Systeme" Martin-Luther Universitat Halle (1996).
- 20. "Atomic Force Microscopy on the Free Surface of Frozen Discotic Cholesteric Blue Phases"
 M. Thieme, A. Hauser, A. Saupe, <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke. International Liquid Crystal Conference, Kent USA (1996)
- 21. "Ferroelectric Columnar Liquid Crystals
 G. Heppke, D. Krüerke, <u>M. Müller</u>
 Spring meeting of the organic condensed matter division of the Roland Eötvös physical society, Vesprem Hungary (1996).

- 22. "Highly Twisting Enantiomeric Radial Multiyne Dopants for Discotic Liquid-Crystalline Systems"
 C.J. Booth, <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke.
 Spring meeting of the organic condensed matter division of the Roland Eötvös physical society, Vesprem Hungary (1996).
- 23. "Polymorphism and Electro-Optical Properties ofBanana Shaped Molecules" G. Heppke, A. Jakli, D. Krüerke, C. Löhning, D. Lötzsch, S. Paus, <u>S. Rauch</u>, N. K. Sharma. European Conference on Liquid Crystals Science and Technology, Zakopane Poland (1997).
- 24. "Spontane Polarisation in Flüssigkristallen, smektische Phase Bananenförmiger Moleküle"
 <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke Institut fur Physik der Humboldt-Universität zu Berlin (1997).
- 25. "Optical Investigation and Surface Imaging on the Banana 'Blue-Phase' "
 P. Collings, G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, J. Rabe, W. Stocker. Internationaler Workshop: "Chirality by achiral molecules" des Sfb 335 "Anisotrope Fluide" der Technischen Universitat Berlin (1997).
- "Chirality and Polar Order in Liquid Crystalline Phases of Achiral Molecules"
 <u>G. Heppke</u>, D. Krüerke, C. Löhning, D. Moro, S. Rauch
 Minisymposium on Biaxiality of Liquid Crystals -TU-Berlin (April 1998)
- 27. "Chiralitat und Ordnung in Flüssigkristallen -Faszinierende Aspekte supramolekularer Organisation"
 <u>G. Heppke</u>, D. Bennemann, D. Krüerke, C. Löhning, D. Lötzsch, D. Moro, S. Rauch, H. Sawade
 Ortsverband der GDCh - Universitat Kaiserslautern (Mai 1998)
- "Ferroelektrizität in Flüssigkristallen, polarer Phasen bananenförmiger Moleküle" <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke Universität Stuttgart - Fachbereich Theoretische Physik (Juni 1998)
- 29. "Surface Imaging of Supramolecular Structures of Achiral Bent-Shaped Liquid Crystals"
 G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>, C. Löhning, J. Rabe, W. Stocker. International Liquid Crystal Conference, Strasbourg Frankreich (1998)

Posterpräsentationen

 "Influence of an Electron Acceptor on the Elastic Properties of Discotic Nematic Phases" <u>G. Heppke</u>, D. Krüerke, B. Sabaschus. Gordon Research Conference on Liquid Crystals, Wolfeboro USA (1991).

- 31. "Investigations on a Discotic Cholesteric Phase"
 G. Heppke, D. Krüerke, <u>B. Sabaschus</u>
 14th International Liquid Crystal Conference, Pisa Italy (1992).
- 32. "Untersuchung der Helixstruktur der durch chirale Dotierstoffe induzierten diskotisch cholesterischen Phase"
 G. Heppke, H.-S. Kitzerow, <u>D. Krüerke</u>, B. Sabaschus. Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Leipzig (1993).
- "Electrostriction of Blue Phases BPI and BPII in Discotic Liquid Crystals"
 J. Contzen, <u>G. Heppke</u>, D. Krüerke.
 Gordon Research Conference on Liquid Crystals, Wolfeboro USA (1993).
- 34. "Erste Blaue Phase diskotischer Flüssigkristalle"
 G. Heppke, H.-S. Kitzerow, <u>D. Krüerke</u>, B. Sabaschus. Tag der Chemie in Berlin (1993).
- 35. "Diskotisch nematische Gläser"
 J. Contzen, G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>. Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin (1994)
- "Helical Structure of Discotic Cholesteric Phases of Chiral Pentaynes"
 M. Langner, <u>D. Krüerke</u>, K. Praefcke, G. Heppke.
 International Liquid Crystal Conference, Budapest Hungary (1994).
- 37. "Recent Results on Storage Effects in Glass Forming Low Molar Mass Liquid Crystals"
 J. Contzen, G. Heppke, H.-S. Kitzerow, D. Krüerke, <u>H. Schmid</u>. International Conference on Liquid Crystal Polymers, Beijing China (1994)
- 38. "Blaue Phase diskotischer Moleküle Beispiel supramolekularer Organisation" <u>D. Krüerke</u>, G. Heppke. Tag der Chemie in Berlin und Potsdam (1995)
- "Ferroelektrisch schaltende kolumnare Phasen Eine Berliner Erfindung" <u>M. Müller</u>, D. Krüerke, H. Bock, G. Heppke. Tag der Chemie in Berlin und Potsdam (1995).
- 40. "Investigations on Helix-Inversion in Cholesteric Phases"
 <u>G. Heppke</u>, D. Krüerke, M. Müller.
 European Conference on Liquid Crystrals Science and Technology, Bovice Slovenien (1995).
- 41. "Zur Randanbindung diskotisch cholesterischer Pentain-Systeme"
 G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>, M. Müller.
 24. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1995)
- 42. "Broad-Band Dielectric Spectroscopy on the Molecular Dynamics of Discotic Cholesteric Liquid Crystals"
 <u>H. Xu</u>, F. Kremer, D. Krüerke, M. Müller, G. Heppke. International Liquid Crystal Conference, Kent USA (1996).

- 43. "First Investigations of the Phase Behaviour and Electrooptical Properties of a Homologous Series of Chiral Discotic Dibenzopyrene Derivatives"
 G. Heppke, D. Krüerke, D. Lötzsch, M. Müller, <u>H. Sawade</u>. International Liquid Crystal Conference, Kent USA (1996).
- "Piezoelectricity of Chiral Ferroelektric Columnar Liquid Crystals" <u>A. Jakli</u>, H. Bock, M. Müller, D. Krüerke, G. Heppke. European Conference on Liquid Crystals Science and Technology, Zakopane Poland (1997).
- 45. "New discotic Triphenylene derivatives exhibiting a Cholesteric Blue Phase and Ferroelectric Switching in Columnar Mesophases"
 G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>, C. Löhning, D. Lötzsch, M. Müller, <u>H. Sawade</u>.
 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1997).
- 46. "Some Properties of Banana Shaped Molecules: Influence of Chiral Doping"
 G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>, C. Löhning, D. Lötzsch, <u>S. Rauch</u>, N.K. Sharma.
 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1997).
- 47. "Spontaneous Optical Resolution of Achiral Banana-Shaped Liquid Crystals"
 G. Heppke, <u>D. Krüerke</u>, C. Löhning, D. Lötzsch, P.J. Collings.
 Gordon Research Conference on Liquid Crystals, Tilton USA (1997).
- 48. "X-Ray Measurements on Switchable Columnar Liquid Crystals" G. Bargordo, W. Helfrich, G. Rapp, H. Sawade, M. Müller, D. Krüerke, D. Lötzsch, G. Heppke 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1998)
- 49. "First Investigations of columnar ferroelectric Liquid crystals by Means of Time-Resolved FT-IR Spectroscopy"
 S. Shilov, F. Kremer, G. Heppke, D. Krüerke, <u>M. Müller</u> International Liquid Crystal Conference, Strasbourg Frankreich (1998)

Betreute Diplomarbeiten:

- "Untersuchungen an diskotischen Flüssigkristallen im Glaszustand" Jörg Contzen (1994)
- "Chiralitätsinduzierte Eigenschaften diskotischer Flüssigkristalle" Mario Müller (1995)
- "Untersuchung helikaler Strukturen achiraler, bananenförmiger Flüssigkristalle" Carola Löhning (laufende Arbeit)

Lebenslauf

Name:	Daniel Krüerke
Geburtsdatum:	17. Juni 1964 in Berlin Neukölln

Ausbildung:

1983	Abitur am Theodor-Heuss-Gymnasium, Berlin
1984 - 1992	Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
	(Unterbrochen von Jan. 90 - Apr. 91 wegen operativer
	Entfernung eines Meningioms, Krankenhausaufenthalt und
	Rekonvaleszenz.)
	Abschluß als Diplom-Chemiker
	Thema der Diplomarbeit im Fach Physikalische Chemie:
	"Physikalische Eigenschaften diskotisch cholesterischer
	Flüssigkristalle"
seit 1993	Experimentelle und theoretische Arbeiten im Rahmen der
	Anfertigung einer Dissertation zum Thema: "Einfluß der
	Chiralität auf diskotische Flüssigkristalle"
Beschäftigungen:	
1984 bis 1987	Nach Gründung einer Software-Firma Entwicklung von
	Computer-Programmen für die Buchhaltung von Grund-
	stücksverwaltungen. Zur Finanzierung des Studiums Arbeit
	als Betreuer auf einem Abenteuerspielplatz, Statist bei Film-
	produktionen, Telefonaquisiteur und Kulissenmaler
1989-1990	Studentische Hilfskraft im Forschungsvorhaben
	"Metallionenbindung an Photorezeptormembranen"
1991 - 1992	Studentische Hilfskraft im Sonderforschungsbereich 335
	"Anisotrope Fluide"
1993 - 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 335
	"Anisotrope Fluide"

- 244 -
Die vorliegende Arbeit wurde im Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin mit zusätzlicher Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335 "Anisotrope Fluide") durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt den folgenden Personen, die zum gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Meinen Eltern Bernd und Wendy, und insbesondere meiner langjährigen Freundin Pia Riechert, die mich stets unterstützten und mir halfen, ganz andere Perspektiven zu entwickeln.

- Mario Thieme, Anton Hauser, Prof. Alfred Saupe, Wolfgang Stocker und Prof. Jürgen P. Rabe, von denen ich viel über Rasterkraftmikroskopie lernte, und für die sehr guten Kooperationen bei den Untersuchungen an Oberflächen.

- Herrn Prof. Dr. Gerd Heppke, für alle Anregungen, die Bereitstellung eines riesigen Wirkungsfreiraums, seiner beständigen Diskussionsbereitschaft und seiner großen Aufmerksamkeit gegenüber allen Detailergebnissen, die sich während der experimentellen Arbeiten ergaben.

- Herrn Prof. Dr. Jürgen P. Rabe, der sich freundlicherweise als zweiter Gutachter zur Verfügung stellte.

- Carola Löhning, Mario Müller und Jörg Contzen für die angenehme Zusammenarbeit bei allen experimentellen Untersuchungen im Rahmen ihrer Diplomarbeiten.

- Christopher Booth, Colin Nuckolls, Harald Bock, Michael Langner, Guido Pahl, Detlef Lötzsch, Hans Sawade, Michaela Wolff, Claus-Martin Dorn, Antje Kurzborski, Sandrine Forget und Neil Gough für die Bereitstellung vieler neuer Verbindungen, die bei den teilweise gemeinsamen Untersuchungen für einige Überraschungen sorgten.

- Heinz-Siegfried Kitzerow, Feodor Oestreicher, Peter Collings, Antal Jákli, Hans-Georg Kuball, Reiner Memmer, Holger Stark, Tom Lubensky, Dirk Bennemann und Dirk Moro für die erhellenden Diskussionen über alles Unverstandene.

- Waltraut Kubail, Petra Ebber und Daniela Fliegner für die Unterstützungen bei allen Fragen zur Administration.

- Inka Vantard für die Korrektur der Tippfehler.

- Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. G. Heppke für die überaus kollegiale Atmosphäre.

- 246 -