

Strukturaufklärung und physikalische Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen von gebogenen Mesogenen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplomchemiker MARTIN WOLFGANG SCHRÖDER
geboren am 6. März 1972 in Markranstädt

Gutachter

1. Prof. Dr. GERHARD PELZL
2. Prof. Dr. RALF STANNARIUS

Halle (Saale), 20. Juli 2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010643

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010643>]

Alles ist richtig, auch das Gegenteil. Nur: „Zwar ... aber“ – das ist nie richtig.

KURT TUCHOLSKY

(„Schnipsel“, Die Weltbühne, 30. Dezember 1930, Nr. 53, S. 999)

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	1
Abkürzungen und Symbole	3
Kapitel 1. Der flüssigkristalline Zustand	5
1.1. Thermotrope Flüssigkristalle	5
1.1.1. Kalamitische Mesogene	6
1.1.2. Gebogene Mesogene	8
1.2. Zielstellung	12
Kapitel 2. Experimentelles	13
2.1. Polarisationsmikroskopie	13
2.2. Elektrooptische Untersuchungen	13
2.3. Dielektrische Spektroskopie	17
2.4. Kalorimetrische Untersuchungen	17
2.5. Röntgenbeugungsuntersuchungen	18
2.5.1. Theoretische Grundlagen	18
2.5.2. Untersuchungen an unorientierten Proben	21
2.5.3. Untersuchungen an orientierten Proben	22
2.5.4. Aufbau eines vereinfachten Zweikreisgoniometers	23

Kapitel 3. Gebogene Fünfring-Mesogene mit einer zentralen 1,3-Phenylen-Einheit . . .	26
3.1. 1,3-Phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] – Feldinduzierte Chiralitätsumkehr der smektischen Schichten in der SmCP _A -Phase	26
3.1.1. Die Homologen mit kürzeren Alkylketten <u>1a</u> und <u>1b</u>	27
3.1.2. Die Homologen mit längeren Alkylketten <u>1c</u> ... <u>1f</u>	28
3.1.3. Diskussion	30
3.2. 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]	32
3.2.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen	33
3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen	35
3.3. 4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]	37
3.3.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen	37
3.3.2. Röntgenographische Untersuchungen	38
3.3.3. Diskussion	39
3.4. 4-Cyano-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]	39
3.4.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen	40
3.4.2. Röntgenographische Untersuchungen	43
3.4.3. Diskussion	44
3.5. 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] – Feldinduzierte Bildung der SmCP _F -Phase oberhalb der Klärtemperatur	45
3.5.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen	45
3.5.2. Röntgenographische Untersuchungen	48
3.5.3. Diskussion	48
3.6. 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] – Die Abhängigkeit des Schaltmechanismus in der SmCP _A -Phase von der Temperatur	50
3.6.1. Polarisationsmikroskopie, röntgenographische und elektrooptische Untersuchungen	51
3.6.2. Untersuchung des Schaltmechanismus am Beispiel der Verbindung <u>6f</u>	54
3.6.3. Diskussion	56
3.7. 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] mit der Phasensequenz B ₇ —SmCP _A	57
3.7.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen	58
3.7.2. Röntgenographische Untersuchungen	61
3.7.3. Diskussion	62

Kapitel 4. Isomere ester-verknüpfte Fünfring-Mesogene	65
4.1. Der Einfluß der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen auf das Mesophasenverhalten, dargestellt am Beispiel von 10 isomeren gebogenen Fünfring-Mesogenen	65
4.1.1. Die symmetrischen Isomere	66
4.1.2. Die unsymmetrischen Isomere	67
4.1.3. Diskussion	73
Kapitel 5. Gebogene Sechsring-Mesogene mit neuem Strukturkonzept	74
5.1. N-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-N'-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzylidenamino)- benzoyloxy]phenyl}piperazin – Chirale Domänen der SmCP _A -Phase	74
5.1.1. Polarisationsmikroskopie	75
5.1.2. Röntgenographische Untersuchungen	75
5.1.3. Elektrooptische Untersuchungen	76
5.1.4. Diskussion	77
5.2. N-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-N'-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]- phenyl}piperazine – Eine ungewöhnliche nematische Phase	78
5.2.1. Die langkettigen Homologen <u>18e</u> ... <u>18j</u>	79
5.2.2. Die kurzkettigen Homologen <u>18a</u> ... <u>18d</u>	80
5.2.3. Diskussion	82
Kapitel 6. Binäre Systeme	85
6.1. Binäre Systeme mit dem gebogenem Mesogen 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -tetradecyl- phenyliminomethyl)benzoat]	85
6.1.1. 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat] <u>A</u>	85
6.1.2. Das binäre System <u>A/B</u>	86
6.1.3. Das binäre System <u>A/C</u>	87
6.1.4. Das binäre System <u>A/D</u>	91
6.1.5. Das binäre System <u>A/E</u>	94
6.1.6. Das binäre System <u>A/F</u>	100
6.2. Ein binäres System mit dem gebogenem Mesogen 4,6-Dichlor-1,3-phenylen- bis[4-(4- <i>n</i> -octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat]	103
6.2.1. 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4- <i>n</i> -octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] <u>A'</u>	103
6.2.2. Das binäre System <u>A'/G</u>	103
6.3. Diskussion	106
Kapitel 7. Zusammenfassung	107
Literaturverzeichnis	110

Publikationen

SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: Transitions between the B₂ phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1039–1046.

SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.: Evidence for a polar biaxial SmA phase (C_{PA}) in the sequence SmA–C_{PA}–B₂. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 1331–1334.

KRESSE, H.; SCHLACKEN, H.; DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Dielectric investigations on oriented phases formed by banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1509–1512.

WEISSFLOG, W.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.: Field-induced formation of the polar SmCP phase above the SmCP–isotropic transition. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 630–633.

DAS, B.; GRANDE, S.; WEISSFLOG, W.; EREMIN, A.; SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DIELE, S.; KRESSE, H.: Structural and conformational investigations in SmA and different SmC phases of new hockey-stick shaped compounds. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 529–539.

RIBEIRO, A. C.; HEINRICH, B.; CRUZ, C.; NGUYEN, H. T.; DIELE, S.; SCHRÖDER, M. W.; GUILLON, D.: Rectangular to hexagonal columnar phase transition exhibited by a biforked mesogen. In: *Eur. Phys. J. E* 10 (2003), S. 143–151.

SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.: Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens, In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 1877–1882.

SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of the layer chirality in SmCP phases of novel achiral bent-core liquid crystals and their unusual large increase in clearing temperature under electric field application. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 99–103.

SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; WEISSFLOG, W.: Chiral domains of the SmCP_A phase formed by cooling the isotropic liquid or by field-induced nucleation above the clearing temperature. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 633–637.

PELZL, G.; SCHRÖDER, M. W.; DUNEMANN, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.; JONES, C.; COLEMAN, D.; CLARK, N. A.; STANNARIUS, R.; LI, J.; DAS, B.; GRANDE, S.: The first bent-core mesogens exhibiting a dimorphism B₇–SmCP_A. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 2492–2498.

WEISSFLOG, W.; SOKOLOWSKI, S.; DEHNE, H.; DAS, B.; GRANDE, S.; SCHRÖDER, M. W.; EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.: Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 923–933.

REDDY, R. A.; SCHRÖDER, M. W.; BODYAGIN, M.; KRESSE, H.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of chirality in undulated ferroelectric and antiferroelectric SmCP phases formed by bent-core mesogens. In: *Angew. Chem. Inter. Ed.* 44 (2005), S. 774–778.

WEISSFLOG, W.; DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.; GRANDE, S.: Field-induced inversion of chirality in SmCP_A phases of new achiral bent-core mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 939–946.

DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; REDDY, R. A.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: The influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. Part II. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 4051–4061.

KOVALENKO, L.; SCHRÖDER, M. W.; REDDY, R. A.; PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: Unusual mesophase behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol. In: *Liq. Cryst.* 32 (2005), S. 857–865.

WEISSFLOG, W.; NAUMANN, G.; KOSATA, B.; SCHRÖDER, M. W.; EREMIN, A.; DIELE, S.; VAKHOVSKAYA, Z.; KRESSE, H.; FRIEDEMANN, R.; KRISHNAN, S. A. R.; PELZL, G.: Ten isomeric five-ring bent-core mesogens – The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 4328–4337.

PELZL, G.; MURTHY, H. N. S.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; VAKHOVSKAYA, Z.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.: Polar switching in a crystalline modification of a five-ring bent-core compound. In: *J. Mater. Chem.* 16 (2006), 1702–1708.

Abkürzungen und Symbole

α	Öffnungswinkel
ε	Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
θ	BRAGG-Winkel
ϑ	Neigungswinkel
λ	Wellenlänge
ξ	Korrelationslänge
ρ	Dichte
σ_{el}	elektrische Leitfähigkeit
τ	Schaltzeit
A	Fläche
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Basisvektoren des realen Gitters
$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	Basisvektoren des reziproken Gitters
a, b, γ	Gitterparameter des realen Gitters
a^*, b^*	Gitterparameter des reziproken Gitters
$B_1 \dots B_7$	Mesophasen gebogener („bananenförmiger“) Mesogene
C	Kapazität
Col	kolumnare Phase
Cr	fester Aggregatzustand
d	Schichtdicke, Schichtabstand
E	elektrische Feldstärke
f	Frequenz
\mathcal{G}	reziproker Gittervektor
h, k, l	MILLERSche Indices
(hkl)	Netzebene
$[hkl]$	Richtung, Normale der Netzebene (hkl)
I	flüssiger Aggregatzustand
I	Stromstärke
i	Stromdichte
$\hat{\mathbf{t}}$	Schichtnormale, Wellenvektor
L	Moleküllänge
LC	Flüssigkristall
\mathbf{n}	Direktor parallel zur Moleküllängsachse
N	nematische Phase

\mathbf{p}	Direktor in Richtung der Biegung des Moleküls
P_S	spontane Polarisierung
\mathbf{q}	Streuvektor
R	Widerstand
SmA, SmB, SmC, ...	smektische Phasen vom Typ A, B, C, ...
SmAP, SmCP	polare smektische Phasen vom Typ A bzw. C
S	Ordnungsgrad
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung

Kapitel 1

Der flüssigkristalline Zustand

Der flüssigkristalline Zustand ist eine Aggregationsform der Materie, welcher zwischen den klassischen Aggregatzuständen flüssig und fest unter bestimmten Voraussetzungen auftreten kann. Mit dem flüssigen Zustand hat er die Fluidität, welche mehr oder weniger stark ausgeprägt ist, gemein, während die physikalischen Eigenschaften analog zum kristallinen Festkörper anisotrop sind. Flüssigkristalline Phasen werden entsprechend ihrer Stellung zwischen den klassischen Aggregatzuständen als Mesophasen bezeichnet. Sie werden von reinen Verbindungen, Mischungen und Lösungen anisometrischer mesogener Moleküle gebildet und lassen sich in zwei Klassen einteilen:

Thermotrope Flüssigkristalle sind reine Verbindungen oder Mischungen mesogener Moleküle, deren Mesophasenverhalten im Wesentlichen von der Temperatur abhängt.

Lyotrope Flüssigkristalle werden von Lösungen mesogener Moleküle oder Aggregaten mesogener Moleküle in einem nichtmesogenen Lösungsmittel gebildet. Der flüssig-kristalline Zustand ist hier nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration der Lösung abhängig.

Gegenstand der Arbeit sind ausschließlich Mesophasen thermotroper Flüssigkristalle.

Der flüssigkristalline Zustand war noch lange Zeit nach seiner Entdeckung durch F. REINITZER im Jahre 1888 [1], dem Nachweis der Doppelbrechung flüssigkristalliner Phasen durch O. LEHMANN im Jahr 1889 [2] und den grundlegenden Arbeiten von D. VORLÄNDER [3, 4] und G. FRIEDEL [5] in den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts ein relativ unbeachteter und exotischer Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen. Das änderte sich schlagartig, nachdem G. H. HEILMEIER Ende der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts die Anwendbarkeit von Flüssigkristallen in elektrooptischen Anzeigen demonstrierte [6]. Die Ergebnisse der nun einsetzenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind aus dem täglichen Leben nicht mehr fortzudenken.

Ausgehend von einfachen formanisotropen Molekülen, den stäbchenförmigen (kalamitischen) Mesogenen, erfuhr das Aufbaukonzept der Formanisotropie eine ständige Erweiterung. So wurden diskotische, sanidische, pyramidale und gebogene Mesogene synthetisiert und charakterisiert.

1.1. Thermotrope Flüssigkristalle

Zu Lebzeiten VORLÄNDERS waren erst wenige thermotrope flüssigkristalline Phasen bekannt. Seitdem wurde eine Vielzahl von flüssigkristallinen Phasen entdeckt und strukturell charakterisiert. Deshalb soll in den folgenden Abschnitten eine kurze Einführung über Flüssigkristalle kalamitischer und gebogener Mesogene gegeben werden.

1.1.1. Kalamitische Mesogene

Auf der Grundlage eines gezielten Syntheseprogramms stellte VORLÄNDER fest, daß eine stäbchenförmige Molekülgestalt die Grundvoraussetzung zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ist [3]. Die ersten beschriebenen thermotropen Flüssigkristalle waren aus stäbchenförmigen Molekülen aufgebaut [1, 2] und die Mehrzahl der beschriebenen Mesogene ist stäbchenförmig. Stäbchenförmige oder auch kalamitische (griech. $\kappa\alpha\lambda\alpha\mu\omega\varsigma$ = Schilf, Rohr) Flüssigkristalle fanden als erste technische Anwendung, erwähnt seien hier die Anzeigetechnik [7] und die Thermographie [8]. Wie im folgenden gezeigt wird, bilden kalamitische Flüssigkristalle nematische und smektische Mesophasen aus.

Nematische Phasen

In der nematischen Phase (griech. $\nu\epsilon\mu\alpha\tau\omega\varsigma$ = Faden) weisen die Moleküllängsachsen im Mittel eine parallele Orientierung auf, während gleichzeitig die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt sind und somit keine Positionsfernordnung besitzen. Die Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen definiert den Direktor \mathbf{n} . Mit steigender Temperatur nimmt der Ordnungsgrad ab, weil die thermisch bedingten Winkelschwankungen anwachsen.

Die einachsige nematische Phase weist nur eine eindimensionale Orientierungsfernordnung auf. Deshalb genügt ein skalarer Ordnungsparameter S , der als Maß der Parallelausrichtung der Moleküle verstanden werden kann, um die Ordnung innerhalb der nematischen Phase zu beschreiben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

ϑ bezeichnet dabei den Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem lokalen Direktor. Der Ordnungsgrad S ist temperaturabhängig, sein Wert erniedrigt sich deutlich bei Annäherung an den Klärpunkt und fällt am Klärpunkt schnell auf null ab. Einer idealen und vollständigen Parallelität aller Moleküllängsachsen entspräche ein Ordnungsgrad von $S = 1$, während $S = 0$ für eine isotrope Verteilung der Moleküllängsachsen, d. h. für eine isotrope Phase, steht.

Smektische Phasen

Smektische (griech. $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ = Schleim) Phasen weisen neben der Orientierungsfernordnung eine Anordnung der Moleküle in Schichten, d. h. eine ein- oder zweidimensionale Positionskorrelation, auf. Den schematischen Aufbau der wichtigsten smektischen Phasen zeigt Abbildung 1.1. Die Bezeichnung der Phasen (SmA, SmB, SmC, ...) erfolgte in der Reihenfolge ihrer Entdeckung, nicht nach strukturellen Gesichtspunkten.

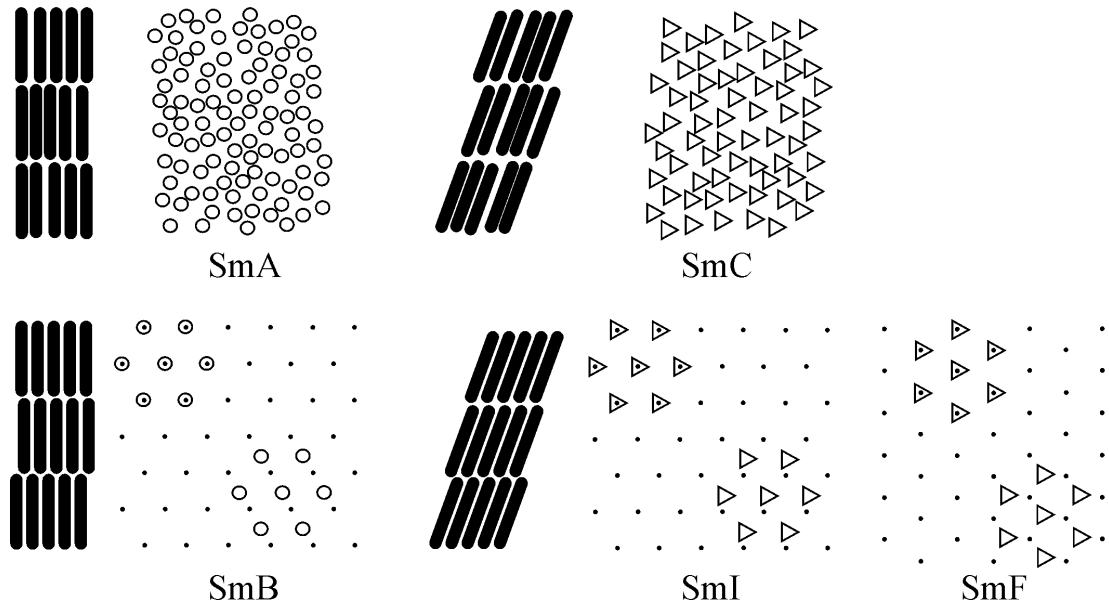


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung der smektischen Phasenstrukturen nach GRAY und GOODBY [9]. Eine Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten ist durch Dreiecke symbolisiert.

Sind die Moleküllängsachsen im Mittel parallel zu den Schichtnormalen \mathbf{k} angeordnet und haben die Molekülschwerpunkte keine Positionsfernordnung in den Schichten, liegt eine SmA-Phase vor. In der SmC-Phase sind die Moleküle analog zur SmA-Phase parallel in den Schichten ohne Positionsfernordnung angeordnet, während der Direktor \mathbf{n} gegen die Schichtnormale um den Neigungswinkel ϑ geneigt ist. Der Neigungswinkel ϑ ist gewöhnlich temperaturabhängig und nimmt in der Regel mit der Temperatur ab. In der SmA-Phase entspricht der Schichtabstand d meist der Moleküllänge L . In der SmC-Phase ist der Schichtabstand d gemäß Gleichung 1.2 kleiner als die Moleküllänge L .

$$d = L \cos \vartheta \quad (1.2)$$

Hexatische smektische Mesophasen weisen eine Positionsnahordnung der Moleküle in schwach oder nicht gekoppelten zweidimensionalen Schichten und eine Fernordnung der Bindungsorientierung (*bond-orientational order*) auf. Es existieren drei hexatische smektische Phasen: SmB, SmF und SmI. Die SmB-Phase ist durch eine orthogonale Anordnung der Moleküle gekennzeichnet. In der SmF-Phase sind die Moleküle in Richtung einer Seite und in der SmI-Phase in Richtung einer Ecke der Sechsecke geneigt.

Es existieren weitere Mesophasen (*soft crystals*), welche aus Stapeln miteinander korrelierender Schichten aufgebaut sind, in denen die Moleküle eine dreidimensionale Positionsfernordnung besitzen. Diese kristallinen Phasen sind kein Gegenstand dieser Arbeit, deshalb sei nicht weiter auf sie eingegangen.

1.1.2. Gebogene Mesogene

Innerhalb weniger Jahre seit ihrer Wiederentdeckung¹ entwickelten sich die gebogenen Mesogene (auch als bananenförmig, *banana-shaped* bezeichnet) zu einem neuen und faszinierenden Gebiet der Flüssigkristallforschung. Diese Mesogene sind von speziellem Interesse, nicht nur, weil sie neben den „klassischen“ nematischen und smektischen Phasen, wie sie auch bei calamitischen Mesogenen gefunden werden, neue smektische Phasen bilden, sondern vor allem deshalb, weil einige dieser Mesophasen ungewöhnliche und interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. So findet man beispielsweise an einigen dieser Phasen Chiralität und Ferroelektrizität, obwohl die Einzelmoleküle, welche die Phase konstituieren, selbst achiral sind. NIORI *et al.* [11] beschrieben erstmals 1996 die besonderen Eigenschaften gebogener Mesogene und leiteten damit die intensive wissenschaftliche Bearbeitung dieses Forschungsgebietes ein.

Bisher sind mindestens fünf neue Mesophasen bekannt, welche von gebogenen Mesogenen gebildet werden. Nach einer vorläufigen Vereinbarung² wurden diese entsprechend der zeitlichen Abfolge ihrer Entdeckung mit B₁, B₂, B₅, B₆, B₇ bezeichnet.³

Die Geometrie gebogener Moleküle bedingt deren bevorzugte Anordnung in Schichten. Innerhalb der Schicht, welche durch die Schichtnormale \mathbf{k} definiert wird, kann die Orientierung des Moleküls mittels zweier Direktoren angegeben werden: \mathbf{n} parallel zur molekularen Längsachse und \mathbf{p} in Richtung der Biegung des Moleküls. Bei symmetrischen Molekülen mit einer zweizähligen Symmetrieachse liegt \mathbf{p} parallel zum Dipolmoment und entspricht damit der polaren Achse des Moleküls. Mit diesen drei Vektoren \mathbf{k} , \mathbf{n} , \mathbf{p} sind die Möglichkeiten der Anordnung des gebogenen Moleküls innerhalb der Schicht mathematisch festzulegen. Die von BRAND *et al.* [14] beschriebenen möglichen Anordnungen werden in Abbildung 1.2a–e gezeigt. Bemerkenswert dabei ist das Auftreten chiraler Strukturen, welche ausschließlich aus achiralen Einheiten bestehen. Drei der dargestellten Anordnungen finden sich in den Modellen realer Phasen wieder.

Von höchster Symmetrie (Punktgruppe C_{2v}) ist die C_P-Phase (Abbildung a). Der Direktor \mathbf{n} liegt hier parallel zur Schichtnormalen \mathbf{k} , während \mathbf{p} senkrecht zu dieser steht. Die C_P-Phase hat die Merkmale einer polaren SmA-Phase (SmAP) und wurde erstmalig von EREMIN *et al.* [15] nachgewiesen. Die Packung der Moleküle in Richtung der polaren Achse \mathbf{p} bedingt eine Addition der molekularen Dipolmomente und führt zu einer spontanen Polarisierung parallel zu den Schichten. Bisher wurde nur die antiferroelektrische Variante der SmAP-Phase beobachtet.

Eine niedrigere Symmetrie (Punktgruppe C_2) besitzt die C_{B2}-Phase. Diese Phase ist eine polare SmC-Phase, welche auch als B₂-Phase bezeichnet wird [16, 17]. Diese Phase zeichnet sich durch eine Neigung der Moleküle zur Schichtnormalen \mathbf{k} aus. Der Direktor \mathbf{n} und die Schichtnormale \mathbf{k} schließen den Neigungswinkel ϑ ein, während \mathbf{p} senkrecht auf \mathbf{k} steht. Dies bedingt auch hier eine spontane Polarisierung parallel zu den Schichten. Ein hervorstechendes Merkmal dieser Phase ist

¹ VORLÄNDER und APEL beschrieben bereits 1932 eine flüssigkristalline Substanz mit gebogenem Molekülbau [4], deren Mesophase eine B₆-Phase (also eine der „Bananen“-Phasen) ist, wie PELZL *et al.* [10] zeigen konnten.

² Auf dem Workshop „Banana-shaped liquid crystals: chirality by achiral molecules“ 1997 in Berlin wurden bis zur endgültigen Aufklärung der Strukturen der für gebogene Mesogene typischen Mesophasen die Bezeichnungen B₁...B₇ vorgeschlagen. In dieser Arbeit wird für diejenigen Mesophasen, deren Mesophasenstruktur bekannt ist, davon abgewichen und die systematische, den Phasenaufbau beschreibende Bezeichnung verwendet.

³ Die hier in der Aufzählung fehlenden Phasen B₃ [12] und B₄ [13] sind kristalline bzw. kristallähnliche Phasen und wurden deshalb nicht berücksichtigt.

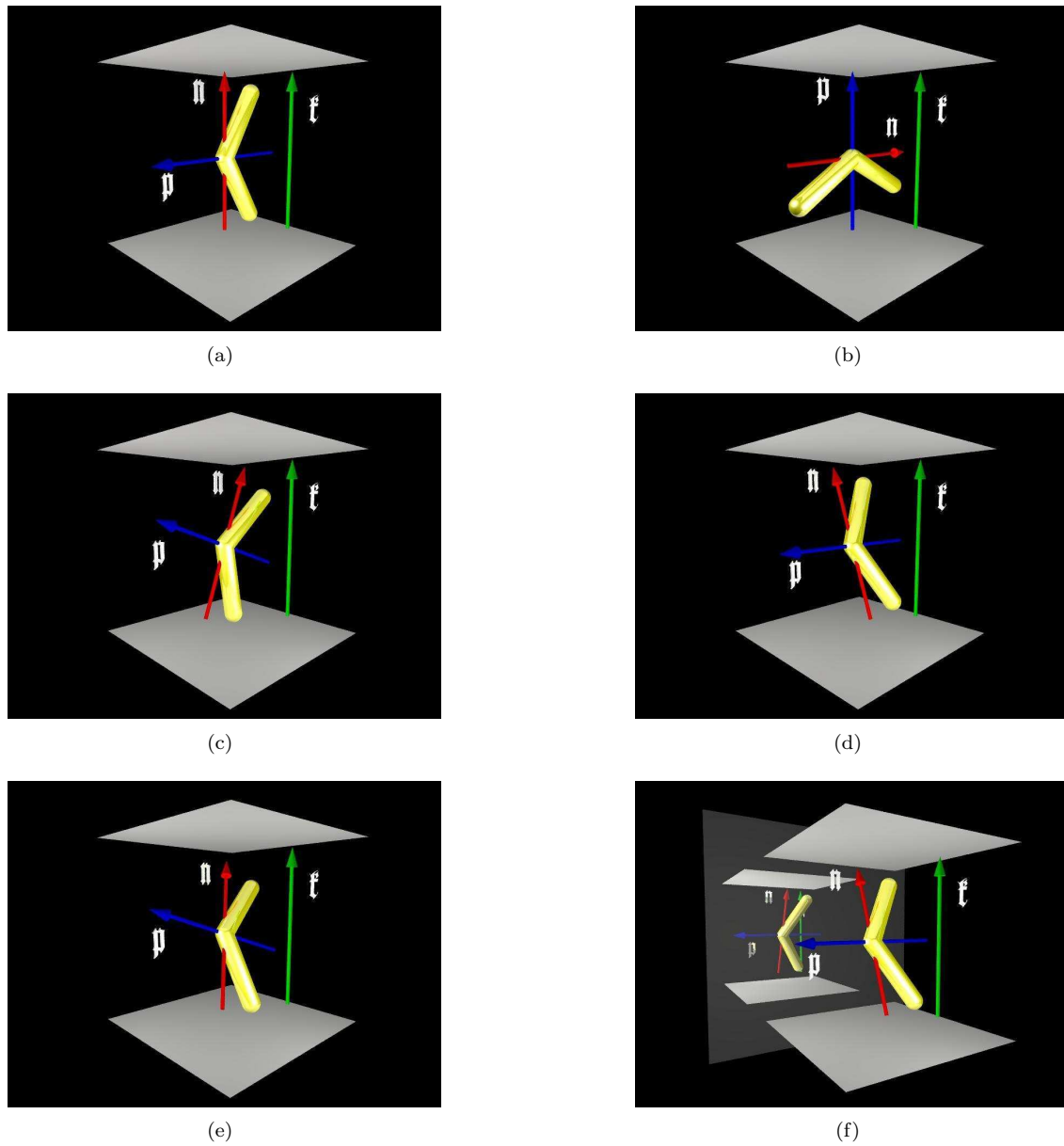


Abbildung 1.2. Mögliche Anordnungen gebogener Moleküle in Schichten nach BRAND *et al.* [14] mit der Angabe der Phasenbezeichnung, der Punktgruppe und der Chiralität: C_P , C_{2v} , achiral (a); $C_{P'}$, C_{2v} , achiral (b); C_{B1} , C_{1h} , achiral (c); C_{B2} , C_2 , chiral (d); C_G , C_1 , chiral (e); chirale Anordnung eines gebogenen Moleküls innerhalb der Schicht einer C_{B2} -Phase und dessen spiegelbildliches Gegenstück entgegengesetzter Händigkeit (f).

das Auftreten von Chiralität, obwohl die Struktur ausschließlich aus achiralen Molekülen aufgebaut ist. Ein Bruch der Symmetrie der achiralen, orthogonalen C_P -Phase entsteht durch die Neigung der Moleküle in der C_{B2} -Phase. Die Spiegelebene und damit die durch das Spatprodukt $q = \langle \mathbf{p}, \mathbf{n} \times \mathbf{k} \rangle$ für $q = 0$ beschriebene Koplanarität gehen verloren. Ein Wechsel des Vorzeichens von q zeigt den Wechsel der Händigkeit der zwei möglichen chiralen Anordnungen der Moleküle an.

Die vier möglichen Konfigurationen der SmCP-Phase ergeben sich aus der Kombination von synklinen oder antiklinen Anordnung und gleicher oder entgegengesetzter Richtung der Polarisationsvektoren benachbarter Schichten. Die überwiegende Zahl der SmCP-Phasen besitzt einen antiferroelektrischen Grundzustand, da der antiferroelektrische Zustand in der Regel energieärmer als der ferroelektrische ist. SmCP-Phasen mit ferroelektrischem Grundzustand sind deutlich seltener [18, 19]. Die SmCP-Phase ist durch ein äußeres elektrisches Feld schaltbar. Ferroelektrische Mesophasen, deren Auftreten prinzipiell möglich ist, wurden bisher nicht nachgewiesen.

Die B_5 -Phase besitzt wie die SmCP-Phase eine Schichtstruktur mit zur Schichtnormalen geneigten Molekülen. Weiterhin ist die B_5 -Phase elektrooptisch schaltbar. Diese Phase weist jedoch eine Dichtemodulation innerhalb der Schichten auf, die im Nahordnungsbereich zu einer zweidimensionalen rechtwinkligen Zelle führt [12, 20, 21].

Eine interkalierte Variante der SmC-Phase ist die B_6 -Phase, im weiteren als SmC_c-Phase bezeichnet. Meist findet man diese Phase vorzugsweise bei kurzkettigen Homologen. Im Gegensatz zur SmCP-Phase ist die B_6 -Phase nicht schaltbar [12].

In homologen Reihen, deren kurzkettige Mitglieder interkalierte SmC-Phasen (SmC_c bzw. B_6) bilden, findet man für die Homologen mit längeren Ketten häufig eine zweidimensionale kolumnare Phase, eine B_1 -Phase. Umfangreiche röntgenographische Untersuchungen an zahlreichen Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt und die theoretische Deutung der Befunde durch PELZ *et al.* [22] zeigen, daß das bisherige Modell [23, 24] als unzulänglich anzusehen ist und durch ein neues ersetzt werden sollte, welches im weiteren kurz erläutert wird.

Den Säulen (oder Kolumnen) der klassischen kolumnaren Phasen entsprechen Schichtfragmente, welche aus gebogenen Molekülen aufgebaut und deren polare Achsen senkrecht zur a - b -Ebene des zweidimensionalen Gitters ausgerichtet sind. Im Mittel liegen die Moleküllängsachsen parallel zueinander, jedoch ohne bevorzugte Anreihung gleicher Schenkel. Dadurch mitteln sich die polaren Achsen der Einzelmoleküle. Daraus folgt, daß die Säulenlängsachse parallel zur polaren Achse dieser Anordnung liegt. Nach außen tritt ein „mittleres“ Molekül in Erscheinung, welches bezüglich seiner Biegung symmetrisch ist und C_{2v} -Symmetrie besitzt. Auf der Grundlage dieser Annahme wurden unter Anwendung der Schichtgruppen [25, 26] drei verschiedene Modelle für die Struktur der kolumnaren Phasen entwickelt (siehe Abbildung 1.3).

Abb. 1.3a zeigt das Modell der kolumnaren Phase, welche aus Schichtfragmenten orthogonal angeordneter gebogener Moleküle besteht. Deren Phasenstruktur gehorcht der orthorhombischen, rechtwinkligen Schichtgruppe $pmmn$ (Col_4^{pmmn} -Phase). Das Modell der kolumnaren Phase mit Schichtfragmenten geneigt angeordneter gebogener Moleküle mit einer Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppen $p112/n$ oder $p11n$ ($Col_{ob}^{p112/n}$ -, Col_{ob}^{p11n} -Phase) findet sich in Abb. 1.3b. Eine aus korrelierten undulierten Schichten bestehende kolumnare Phase, deren Modell Abb. 1.3c

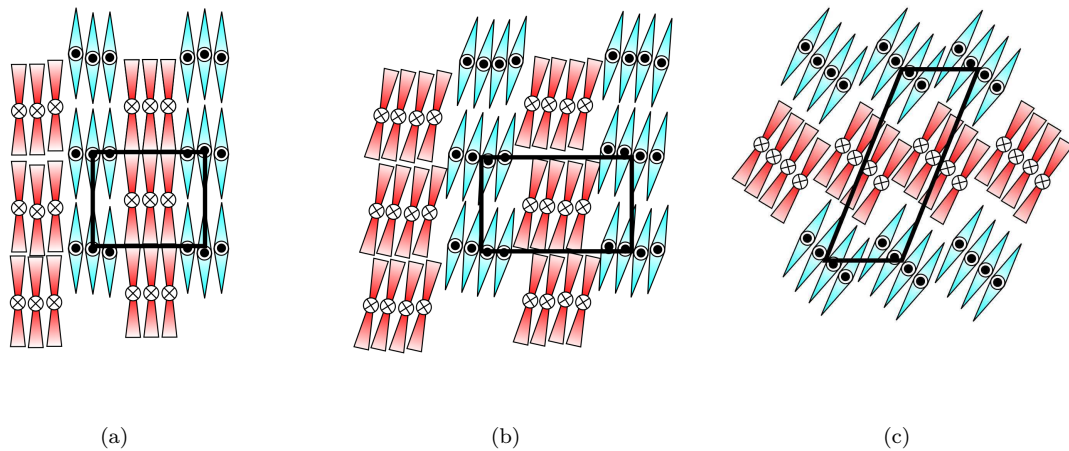


Abbildung 1.3. Strukturmodelle kolumnarer Phasen von gebogenen Mesogenen nach K. PELZ: Col_r^{pmmn} -Phase (a), eine kolumnare Phase, die aus Schichtfragmenten orthogonal angeordneter gebogener Moleküle aufgebaut ist und deren Phasenstruktur der orthorhombischen rechtwinkligen Schichtgruppe $pmmn$ gehorcht. Col_r^{p11n} -/ $\text{Col}_r^{p112/n}$ -Phase (b), eine kolumnare Phase, die aus Schichtfragmenten geneigt angeordneter gebogener Moleküle aufgebaut ist und deren Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppen $p11n$ oder $p112/n$ gehorcht. Col_{ob}^{p11a} -/ $\text{Col}_{ob}^{p112/a}$ -Phase (c), eine aus korrelierten undulierten Schichten aufgebaute kolumnare Phase, deren Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppen $p11a$ oder $p112/a$ gehorcht.

zeigt, weist eine Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppen $p11a$ oder $p112/a$ auf (Col_{ob}^{p11a} -, $\text{Col}_{ob}^{p112/a}$ -Phase) auf.

Die B_7 -Phase ist gekennzeichnet durch eine ungewöhnliche Keimbildung beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit und durch ungewöhnliche und beeindruckende Texturen [27, 28, 29, 30, 31]. Die Keime erscheinen innerhalb der isotropen Flüssigkeit mit schrauben- und telefonkabelartigem Aussehen, wobei die Anzahl rechts- und linkshändiger Domänen ungefähr gleich ist. Gleichzeitig können ovale oder zirkuläre Domänen mit äquidistanten Streifen auftreten, welche an cholesterinische Phasen erinnern und eine helikale Überstruktur anzeigen. Die Domänen wachsen zu einer außergewöhnlichen und beeindruckenden Textur zusammen. Wie durch JAKLI *et al.* [28] nachgewiesen wurde, enthalten diese schraubenartigen Domänen smektische Filamente, welche einfache, doppelte sowie dreifache Spiralen bilden. Das Auftreten helikaler Keime ist hierbei offensichtlich die Folge eines Symmetriebruchs der smektischen Schichten. Röntgenographische Pulveraufnahmen mit dem Auftreten einer Vielzahl von inkommensurablen Reflexen schließen eine einfache Schichtstruktur aus, während die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich eindeutig das Vorliegen einer flüssigkristallinen Phase anzeigt. Der strukturelle Aufbau der B_7 -Phase ist bisher noch ungeklärt.

1.2. Zielstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neue Erkenntnisse zur Beziehung zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften gebogener Mesogene gewonnen werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf Fünfringverbindungen mit einer zentralen 1,3-Phenylen-Einheit (Kap. 3 und 4). Weiterhin wurden neue gebogene Sechsring-Mesogene untersucht, deren Biegung durch die Carbonyl-Gruppe eines vom N-Phenylpiperazin abgeleiteten Benzamids realisiert wird (Kap. 5).

Folgende Strukturelemente der gebogenen Mesogene wurden variiert, um deren Einfluß auf das Mesophasenverhalten untersuchen zu können:

- Länge terminaler Alkylketten,
- Typ und Richtung der Verknüpfungsgruppen,
- laterale und terminale Substitution.

In Kap. 6 werden binäre Systeme von gebogenen Mesogenen mit strukturell verschiedenen Verbindungen beschrieben.

Zur Strukturaufklärung der Mesophasen wurden verschiedene physikalische Meßmethoden angewendet:

- kalorimetrische Untersuchung der Phasenumwandlungen,
- polarisationsmikroskopische Untersuchungen,
- elektrooptische Untersuchungen,
- dielektrische Messungen und
- röntgenographische Untersuchungen an unorientierten und orientierten Proben.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1. Polarisationsmikroskopie

Das Phänomen der Doppelbrechung, welches die meisten flüssigkristallinen Phasen zeigen, ist eine Folge der Anisotropie der optischen Eigenschaften. Volumenphasen flüssigkristalliner Substanzen sind sehr häufig von Defekten verschiedener Art durchzogen. Daraus resultiert eine ungleichförmige Direktorverteilung. Eine Präparation der flüssigkristallinen Substanz in dünnen Schichten ermöglicht es, diese Defekte als charakteristische Texturen polarisationsmikroskopisch sichtbar zu machen. Anhand der Entstehung, der Ausprägung und Veränderung der Texturen insbesondere während der Phasenübergänge ist innerhalb gewisser Grenzen eine stets vorläufige Phasenzuordnung möglich. Phasenumwandlungstemperaturen sind polarisationsmikroskopisch ebenfalls zugänglich, wenn sich, was häufig der Fall ist, die Texturen bei der Phasenumwandlung ändern.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Polarisationsmikroskop (*Leica* DMRXP). Die flüssigkristalline Substanz wurde als Film zwischen zwei Glaspatten präpariert und mittels eines Heiztisches (*Mettler-Toledo* FP82HT und FP90) temperiert. Fotografische Aufnahmen wurden mit einer Digitalkamera (*Nikon* Coolpix 4500) erstellt.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, die in den Abbildungsunterschriften vermerkt sind, erfolgte die Aufnahme der Texturen bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren. Die Polarisatoren waren dabei senkrecht und waagrecht in den gezeigten Bildern orientiert.

2.2. Elektrooptische Untersuchungen

Die herausragende Eigenschaft einiger flüssigkristalliner Mesophasen ist deren elektrooptische Schaltbarkeit, welche die Grundlage der mit weitem Abstand wichtigsten praktischen Anwendungen flüssigkristalliner Systeme darstellt. Daraus folgt ein besonderes Interesse am elektrooptischen Schaltverhalten der Mesophasen neuer flüssigkristalliner Substanzen. Bisher wird hauptsächlich das Schaltverhalten der nematischen Phase zur Herstellung von Anzeigen praktisch genutzt, welches auf der Kopplung eines elektrischen Feldes mit der dielektrischen Anisotropie beruht.

Die am häufigsten auftretende flüssigkristalline ferroelektrische Phase ist die SmC*-Phase. Bei dieser Phase führt die Chiralität der Moleküle oder eine chirale Dotierung zu einem Bruch der Symmetrie der SmC-Phase. Wegen des damit verbundenen Verlustes der Spiegelebene als Symmetrieelement kommt es zur Ausbildung einer spontanen Polarisation, deren Vektor senkrecht zur

Neigungsebene steht und deren Richtung sich im elektrischen Feld umkehren läßt. An chiralen Mesogenen wurde dieser Effekt erstmals durch MEYER *et al.* beschrieben [32]. Im Gegensatz zur SmC*-Phase, die aus chiralen Molekülen aufgebaut ist oder durch chirale Dotierung induziert wird, besteht die SmCP-Phase aus achiralen molekularen Bausteinen. Durch ihr elektrooptisches Schaltverhalten lassen sich ferroelektrische und antiferroelektrische Mesophasen unterscheiden [33, 34].

Die Bestimmung der spontanen Polarisation erfolgt über die Messung des Polarisationsumkehrstromes. Die Variante unter Verwendung einer Dreiecksspannung wurde erstmals von MIYASATO *et al.* [33] beschrieben.

Die mit flüssigkristalliner Substanz gefüllte Zelle kann näherungsweise als Kondensator der Kapazität C mit einem Innenwiderstand R angesehen werden (Abb. 2.1). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes E ist der OHMSche Stromanteil I_R durch die Zelle mit der Elektrodenfläche A proportional zur Stärke des angelegten Feldes, wobei der Proportionalitätsfaktor die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} ist:

$$I_R = \sigma_{el}AE \quad (2.1)$$

Der kapazitive Anteil I_C des Stromes ist proportional der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes (ε : Dielektrizitätskonstante):

$$I_C = \varepsilon A \frac{dE}{dt} \quad (2.2)$$

Bei Vorliegen einer ferroelektrischen Phase fließt neben dem OHMSchen und dem kapazitivem Strom der Umkehrstrom I_P der spontanen Polarisation, weil sich die Richtung der spontanen Polarisation P_S mit der Feldrichtung ändert:

$$I_P = A \frac{dP_S}{dt} \quad (2.3)$$

Bei der Integration der Gleichung von $-P_S$ (bei $t = t_1$) nach $+P_S$ (bei $t = t_2$) ergibt sich

$$\frac{1}{A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \int_{-P_S}^{+P_S} dP_S = 2P_S \quad (2.4)$$

und damit

$$P_S = \frac{1}{2A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} i_P dt \quad (2.5)$$

Die spontane Polarisation kann nach obiger Gleichung durch Integration des Polarisationsumkehrstromes, der bei einem feldinduzierten Schaltvorgang fließt, bestimmt werden. Zur Ermittlung der spontanen Polarisation ist es notwendig, den Polarisationsumkehrstrom I_P von den OHMSchen und kapazitiven Stromanteilen zu trennen. Beim Anlegen eines Dreieckfeldes (Abb. 2.2) ist nach Gleichung 2.1 der OHMSche Anteil ebenfalls eine Dreiecksfunktion, die ohne Verzögerung dem angelegten Feld folgt (blaue Kurve in Abb. 2.2b und c). Der kapazitive Anteil ist proportional der Ableitung des Dreieckfeldes nach der Zeit (Gl. 2.2). Der kapazitive Strom ist somit eine Rechteckfunktion, die an den Feldumkehrpunkten sprunghaft ihr Vorzeichen ändert (grüne Kurve in Abb. 2.2b und c). Die Umkehrstromkurve für eine polare Phase mit einem ferroelektrischen Grundzustand ist durch einen Peak pro Halbperiode des angelegten Dreieckfeldes gekennzeichnet (rote Kurve in Abb. 2.2b). Für eine polare Phase mit einem antiferroelektrischen Grundzustand findet

man hingegen zwei Peaks pro Halbperiode (rote Kurve in Abb. 2.2c). Der Gesamtstrom I_{ges} setzt sich additiv aus den drei beschriebenen Bestandteilen zusammen (Abb. 2.2d und e):

$$I_{\text{ges}} = I_{\text{R}} + I_{\text{C}} + I_{\text{P}} \quad (2.6)$$

Aus dem oben Gezeigten folgt, daß die Änderung der Summe $I_{\text{R}} + I_{\text{C}}$ während einer Anstiegs- oder Abfallflanke des Dreiecksfeldes linear erfolgt. Dieser Anteil kann somit durch lineare Extrapolation der Basislinie separiert werden. Durch Integration der Fläche zwischen Basislinie und der gemessenen Stromdichte erhält man nach Gleichung 2.5 die spontane Polarisation P_{S} .

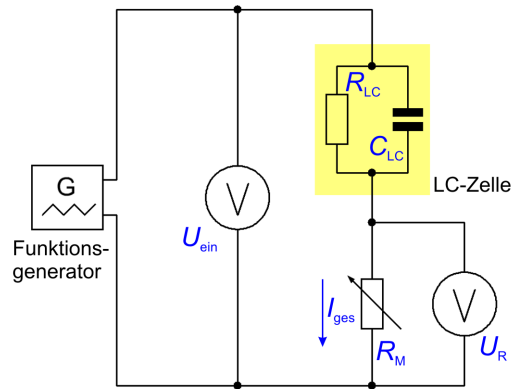
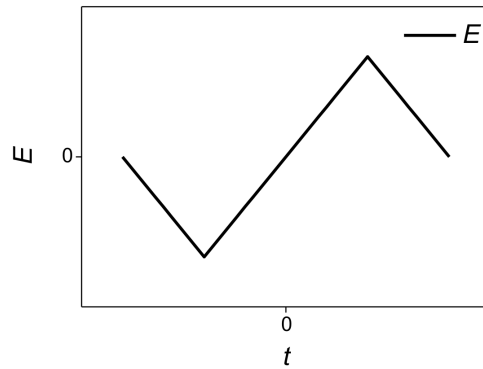


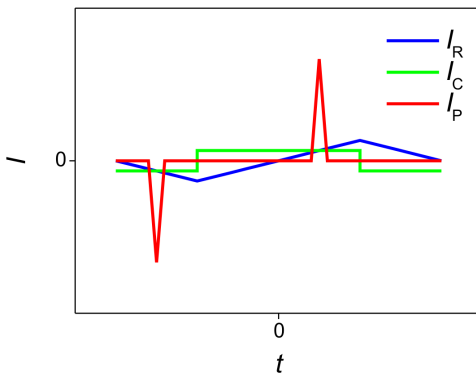
Abbildung 2.1. Elektrische Schaltung der elektrooptischen Meßapparatur. R_{LC} : innerer Widerstand der LC-Zelle; C_{LC} : Kapazität der LC-Zelle; R : Meßwiderstand; U_{ein} : Eingangsspannung; U_{R} : am Meßwiderstand abfallende Spannung; I_{ges} : während der Messung fließender Strom.

Der elektrische Aufbau der Meßapparatur ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Der Funktionsgenerator (*Keithley 3910*) mit einem nachgeschaltetem Verstärker (*Krohn-Hite KH7500*) liefert das elektrische Wechselfeld. Die mit der zu untersuchenden flüssigkristallinen Substanz gefüllte Meßzelle (ITO-Zelle, *E.H.C. Co. Ltd.*) ist mit einem dekadischen Widerstand (*Burster Präzisionsmeßtechnik*) in Reihe geschaltet. Durch den Meßwiderstand fließt der Strom I_{ges} , der über die OHMSche Gleichung aus der am Meßwiderstand abfallenden Spannung berechnet werden kann:

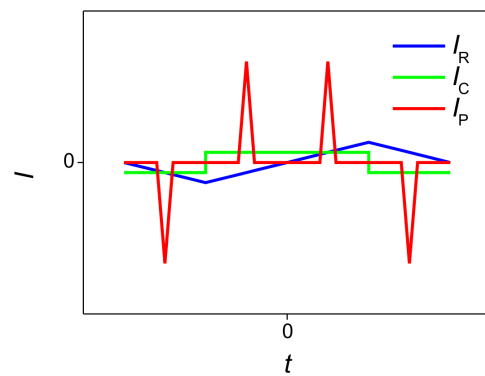
$$I_{\text{ges}} = \frac{U_{\text{R}}}{R_{\text{M}}} \quad (2.7)$$



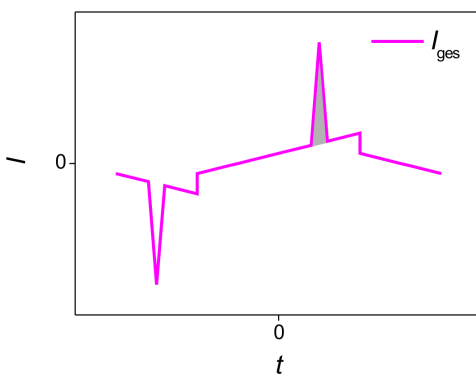
(a)



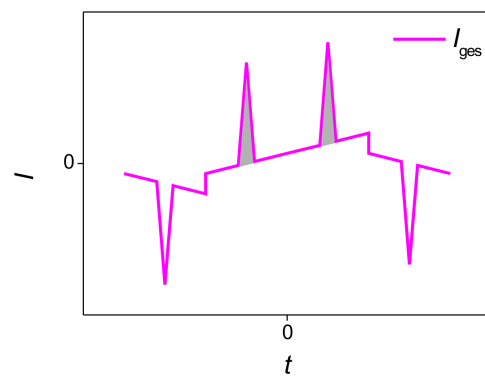
(b)



(c)



(d)



(e)

Abbildung 2.2. Schematische Darstellung der Stromantwortkurven einer polaren flüssigkristallinen Phase in einer Meßzelle unter Einwirkung eines elektrischen Dreiecksfeldes (a): Umkehrstromkurve, OHMsche und kapazitive Stromkurve einer polaren Phase mit ferroelektrischem Grundzustand (b); Umkehrstromkurve, OHMsche und kapazitive Stromkurve einer polaren Phase mit antiferroelektrischem Grundzustand (b); Resultierende Stromantwort einer polaren Phase mit ferroelektrischem Grundzustand (d); Resultierende Stromantwort einer polaren Phase mit antiferroelektrischem Grundzustand (e). Die grau unterlegte Fläche entspricht der doppelten spontanen Polarisation ($2P_S$).

Die elektrooptischen Messungen erfolgten in ITO-Zellen (*E.H.C. Co. Ltd.*) mit einer Elektrodenfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$, deren Zelldicke $d = 6 \text{ }\mu\text{m}$ betrug. Die polyimidbeschichteten Oberflächen der Zellen waren einheitlich parallel gerieben. Bei der Beobachtung der feldinduzierten Texturänderungen wurde jeweils ein elektrisches Gleichspannungsfeld angelegt. Bei den Messungen des Polarisationsumkehrstroms ist die verwendete Frequenz in den Abbildungsunterschriften vermerkt. Die Genauigkeit der Messungen hängt im starken Maß von der homogenen Orientierung der Probe ab. Genaue Werte der Polarisation sind nur zu erwarten, wenn die smektischen Schichten senkrecht zu den Substratflächen angeordnet sind (*book-shelf*-Anordnung). Eine solche Orientierung ist durch Schmelzen der festen Phase oder Abkühlen der isotropen Flüssigkeit nur selten zu realisieren. Wegen der relativ hohen spontanen Polarisation können die Schichten der polaren smektischen Phasen in der Mehrzahl der Fälle durch ein äußeres elektrisches Feld so ausgerichtet werden, daß deren Orientierung einer *book-shelf*-Anordnung sehr nahe kommt. Ein weiteres Problem stellt die elektrische Leitfähigkeit der Proben dar, welche die Auswertung erschweren kann. Bei Berücksichtigung der Fehlerquellen ist einzuschätzen, daß im allgemeinen der Meßfehler nicht übersteigt, der in Ausnahmefällen Werte von annehmen kann. Die Meßdaten wurden unter Nutzung eines Vierkanal-Speicheroszilloskops (*Hewlett-Packard* HP54601A) mit PC-Anbindung aufgenommen.

2.3. Dielektrische Spektroskopie

Dielektrische Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. KRESSE (Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) durchgeführt. Die dielektrische Spektroskopie ermöglicht den Einblick in die molekularen und kollektiven dynamischen Prozesse von Molekülen, welche ein permanentes Dipolmoment besitzen. Sie dient der Bestimmung statischer und dynamischer Dielektrizitätskonstanten sowie der Relaxationszeiten und der Aktivierungsenergien betrachteter Prozesse. Die Untersuchungen erfolgten in einem beheizbaren Doppelplattenkondensator ($A = 2 \text{ cm}^2$; $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$). Die Signale wurden mit einem Impedanzanalysator (*Hewlett-Packard* HP4192A) aufgezeichnet.

2.4. Kalorimetrische Untersuchungen

Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und der damit verbundenen Enthalpieänderungen erfolgte mit Hilfe der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC). Diese Methode hat den Vorteil hoher Empfindlichkeit, sehr kleiner Probenmengen sowie schneller und leichter Handhabung. Bei DSC-Messungen werden die Substanzprobe und eine Referenzprobe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Eine auf die Referenzprobe einwirkende konstante Heiz- oder Abkühlrate dH_{ref}/dt bewirkt eine gleichmäßige und lineare Temperaturänderung. Gewöhnlich erfolgen die Messungen mit Heizraten von $dT/dt = 5\text{...}10 \text{ K min}^{-1}$. Die Proben temperatur wird durch Variation der Heizleistung (und damit des Wärmestroms dH_{Probe}/dt) so geregelt, daß diese der Temperatur der Referenzprobe folgt. Die Differenz der Wärmeströme $dH/dt = dH_{\text{Probe}}/dt - dH_{\text{Ref}}/dt$ wird gemessen und das Integral

$\int (dH/dt)dt$ eines Peaks der DSC-Kurve entspricht der Enthalpie der zugehörigen Phasenumwandlung. Das Kalorimeter DSC Pyris 1 von *Perkin-Elmer* wurde für die kalorimetrischen Untersuchungen genutzt.

2.5. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsmethoden erlauben es, den strukturellen Aufbau einer flüssigkristallinen Phase zu entschlüsseln, da die detektierte Streustrahlung ein direktes Abbild der Anordnung der die Mesophase konstituierenden Moleküle oder Molekülaggregate ist. Im folgenden Abschnitt werden einige theoretische Grundlagen der Röntgenbeugung näher erläutert. Umfassendere Abhandlungen zu Theorie und Praxis der Röntgenbeugungsuntersuchungen geben u. a. KLEBER [35], KRISCHNER [36], WÖLFEL [37] und SPIESS [38].

2.5.1. Theoretische Grundlagen

Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, treten Wechselwirkungseffekte auf. Dabei kommt es zur Schwächung von Energie und Intensität der Strahlung (Absorption), ebenso ändert sich die Ausbreitungsrichtung der Strahlung (Streuung). Folgende Streueffekte sind dabei zu unterscheiden: elastische Streuung, inelastische Streuung, kohärente Streuung und inkohärente Streuung. Bei der elastischen Streuung ist die Frequenz der Sekundärwelle unverändert zur eingestrahlten Welle. Im Gegensatz dazu ändert sich bei der inelastischen Streuung die Frequenz, bedingt durch Anregungsprozesse in der bestrahlten Materie. Bei kohärenter Streuung stehen Primärwelle und Sekundärwelle in einer festen Phasenbeziehung, was bei der inkohärenten Streuung nicht der Fall ist.

Die Grundlage der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente ist die kohärente Streuung, für deren Auftreten elastische Streuprozesse zwischen dem Streuvolumen und der auftreffenden Wellenfront der Röntgenstrahlung innerhalb des Kohärenzvolumens ursächlich sind.

Zum besseren Verständnis soll zunächst die Beugung an einem eindimensionalen Gitter (mit punktförmigen Streuzentren) näher erläutert werden. Trifft eine Welle auf diese Punktreihe, so geht von jedem Streuzentrum eine sich kugelförmig ausbreitende Sekundärwelle aus. Die gestreuten Wellen überlagern sich und löschen sich im allgemeinen aus. Zur konstruktiven Interferenz und damit beobachtbarer Röntgenstreuung muß der Gangunterschied zwischen an zwei benachbarten Punkten gestreuten Wellen eine Wellenlänge λ betragen (1. Beugungsordnung).

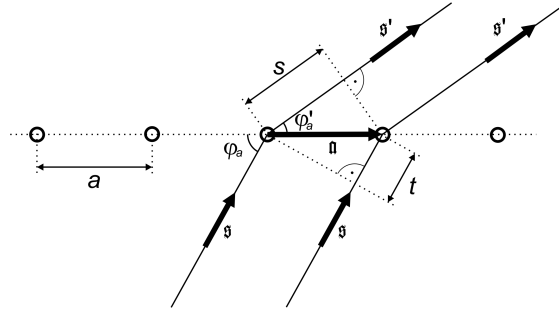


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Beugung einer ebenen Welle an einem eindimensionalen Gitter mit punktförmigen Streuzentren. \mathbf{a} : Gittervektor; a : Gitterperiode ($a = |\mathbf{a}|$); \mathbf{s} : einfallender Einheitsvektor; \mathbf{s}' : ausfallender Einheitsvektor; φ_a : Einfallswinkel; φ'_a : Ausfallwinkel; $s - t$: Gangunterschied.

Aus der Abbildung 2.3 folgt für den Gangunterschied:

$$s - t = a \cos \varphi'_a - a \cos \varphi_a = a(\cos \varphi'_a - \cos \varphi_a) = \lambda \quad (2.8)$$

In allgemeiner Form lautet die Bedingung für alle Beugungsordnungen in einer Raumrichtung (LAUE-Bedingung):

$$a(\cos \varphi_a - \cos \varphi_{a0}) = h\lambda \quad (2.9)$$

Das Auftreten einer konstruktiven Interferenz im dreidimensionalen Raum verlangt die gleichzeitige Erfüllung der Beugungsbedingungen für alle drei Gittergeraden in Richtung der drei Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} . Daraus folgen die drei LAUE-Gleichungen:

$$a(\cos \varphi'_a - \cos \varphi_a) = h\lambda; \quad b(\cos \varphi'_b - \cos \varphi_b) = k\lambda; \quad c(\cos \varphi'_c - \cos \varphi_c) = l\lambda \quad (2.10)$$

Führt man die Streuvektoren \mathbf{s} und \mathbf{s}' ein, so lauten diese:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s}' - \mathbf{s})\mathbf{a} = h\lambda; \quad \mathbf{b} \cdot (\mathbf{s}' - \mathbf{s}) = k\lambda; \quad \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s}' - \mathbf{s}) = l\lambda \quad (2.11)$$

Die Beugung kann ebenso als partielle Reflexion der Röntgenwelle an den Netzebenen des Gitters beschrieben werden. Die unter dem Winkel θ einfallende Röntgenstrahlung wird an der Netzebene teilweise reflektiert. Dabei sind dem Reflexionsgesetz entsprechend Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Zu konstruktiver Interferenz kann es nur kommen, wenn der Gangunterschied zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Diesen Zusammenhang beschreibt die BRAGGSche Gleichung, welche eine den LAUE-Gleichungen äquivalente Beziehung ist:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.12)$$

Um Röntgenstreubilder anschaulicher darzustellen und zu interpretieren, bedient man sich der EWALD-Konstruktion, die in Abb. 2.4 schematisch dargestellt ist. Um die streuende Netzebene wird ein Kreis mit $r = \frac{1}{\lambda}$ konstruiert, welche auch als EWALD-Kugel bezeichnet wird. Der Schnittpunkt des ungebeugten Primärstrahls mit der Kugel ist dabei der Ursprung des reziproken Gitters. Der an der Netzebene gestreute Röntgenstrahl schneidet in Punkt P die Kugel, wobei P den zum Streuvektor \mathbf{q}_{hkl} gehörenden Punkt des reziproken Gitters darstellt.

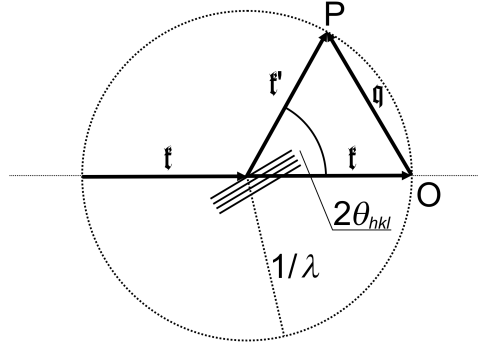


Abbildung 2.4. EWALDsche Konstruktion. \mathbf{k} : Vektor des einfallenden Röntgenstrahls; \mathbf{k}' : Vektor des gebeugten Strahls; \mathbf{q} : Streuvektor; O: Ursprung des reziproken Gitters; P: ein Punkt des reziproken Gitters.

Es gilt dabei:

$$\mathbf{q}_{hkl} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (2.13)$$

und

$$|\mathbf{q}_{hkl}| = \frac{4\pi \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad (2.14)$$

Aus der Definition des reziproken Gitters folgt:

$$\mathbf{q}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.15)$$

und damit ist

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.16)$$

Gleichung 2.16 ist der BRAGGSchen Gleichung äquivalent. Aus dem oben dargestellten ergibt sich, daß die BRAGG-Bedingung immer dann erfüllt ist, wenn der Endpunkt eines Streuvektors sich auf der Oberfläche der EWALD-Kugel befindet. Nur in diesem Fall erfolgt eine konstruktive Interferenz.

Die Mesophasen, welche im Rahmen der Arbeit untersucht wurden, zeigen keine translatorische Symmetrie in der dritten Raumrichtung. Aus diesem Grunde reichen zur Beschreibung der Beugungsmaxima die ersten beiden LAUE-Gleichungen (Gl. 2.11) aus. Dann sind die Vektoren \mathbf{a} und

\mathbf{b} die Basisvektoren der zweidimensionalen Einheitszelle. Substituiert man die Einheitsvektoren durch Multiplikation mit $\frac{2\pi}{\lambda}$ durch die Wellenvektoren, so erhält man:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = h\lambda; \quad \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = k\lambda \quad (2.17)$$

Die Differenz $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ist der Streuvektor \mathbf{q} , der mit seiner Komponente q_a parallel zu \mathbf{a} und q_b parallel zu \mathbf{b} eingeht. Diese Komponenten sind ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren \mathbf{a}^* und \mathbf{b}^* des reziproken Gitters. Dann sind die LAUE-Bedingungen immer dann erfüllt, wenn der Streuvektor \mathbf{q} einem reziproken Gittervektor \mathfrak{G} entspricht:

$$\mathbf{q} = \mathfrak{G}; \quad \mathfrak{G} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* \quad (2.18)$$

Aus Gl. 2.17 und Gl. 2.18 ergeben sich für die Basisvektoren \mathbf{a}^* und \mathbf{b}^* , wobei $\gamma = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^2 - \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})}{\mathbf{a}^2 \cdot \mathbf{b}^2 - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2} = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}| \sin^2 \gamma} \left(\frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|} - \frac{\mathbf{b}}{|\mathbf{b}|} \cos \gamma \right) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^2 - \mathbf{a}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})}{\mathbf{b}^2 \cdot \mathbf{a}^2 - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})^2} = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}| \sin^2 \gamma} \left(\frac{\mathbf{b}}{|\mathbf{b}|} - \frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|} \cos \gamma \right) \quad (2.20)$$

Für den Betrag des Streuvektors \mathbf{q} ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. 2.18 folgende Beziehung:

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi}{\sin \gamma} \sqrt{\left(\frac{h}{|\mathbf{a}|}\right)^2 + \left(\frac{k}{|\mathbf{b}|}\right)^2 - \frac{2hk \cos \gamma}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|}} \quad (2.21)$$

Die Substitution von $|\mathbf{q}|$ mittels Gl. 2.14 und anschließende Umstellung führt zu der Gleichung für eine schiefwinklige zweidimensionale Zelle, wobei $a = |\mathbf{a}|$ und $b = |\mathbf{b}|$ ist:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin \gamma} \left\{ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right\} \quad (2.22)$$

Für rechtwinklige Zellen mit $\gamma = 90^\circ$ vereinfacht sich Gl. 2.22 zu:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \right\} \quad (2.23)$$

2.5.2. Untersuchungen an unorientierten Proben

Die Untersuchungen der Pulverproben erfolgten an gefüllten Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,7 oder 1,0 mm und einer Wanddicke von 0,01 mm („Markröhrchen“, *Hilgenberg*). Die zu untersuchende Substanz wird im flüssigen Zustand in die Kapillare gesaugt und abgekühlt. Anschließend werden die Enden der Kapillare verschmolzen. Als Probenhalter und Heizung dienen Eigenbauten des Instituts, welche Untersuchungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200 °C mit einer Temperaturkonstanz von 0,1 K erlaubten.

Die GUINIERkamera und das GUINIERgoniometer stammen von der Fa. *Huber Diffractionstechnik GmbH*. Bei der GUINIERkamera dient Filmmaterial als Detektor, während die Detektion beim GUINIERgoniometer mittels eines Zählrohrs erfolgt, welches eine Positioniergenauigkeit von 0.001° aufweist. Der Kleinwinkelbereich wird von $0,6^\circ$ bis 14° erfaßt. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Cu-Anode. Zur Messung steht monochromatische Röntgenstrahlung der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), gefiltert über einen fokussierenden Germanium-Einkristall-Monochromator, zur Verfügung.

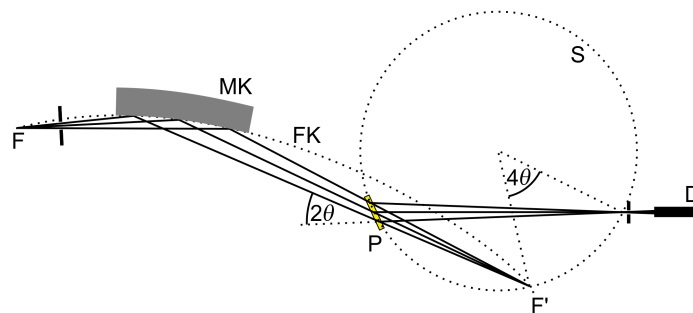


Abbildung 2.5. Schematische Darstellung eines SEEMANN-BOHLIN-Diffraktometers. F: Strichfokus der Röntgenröhre, F': Fokallinie, MK: Monochromatorkristall, FK: Fokussierkreis des Monochromators, S: Seemann-Bohlin-Fokussierkreis, P: Probe, D: Detektor.

In Abb. 2.5 ist die Diffraktometeranordnung nach SEEMANN und BOHLIN [39, 40] schematisch dargestellt. Bei dieser Anordnung müssen die Fokallinie F' des Primärstrahls und die Probe P auf demselben Kreis (SEEMANN-BOHLIN-Fokussierkreis S) liegen, so daß der an der Probe gestreute Strahl wiederum auf S fokussiert und dort detektiert werden kann. Mittels des gebogenen Monochromatorkristalls kann sowohl ein größerer Winkelanteil der erzeugten Röntgenstrahlung genutzt werden, was zu einer deutlichen Intensitätserhöhung führt, als auch in Abhängigkeit von der Qualität des Kristalls und dessen exakter Justage eine verbesserte Winkelauflösung gegenüber dem ursprünglichen DEBYE-SCHERRER-Verfahren erreicht werden.

Für Kleinwinkelmessungen wurde eine Eigenbau-Kleinwinkelkammer verwendet, deren positionsempfindlicher Detektor (OED 50M, *M. Braun GmbH*, 1024 Kanäle, $54 \mu\text{m}$ Kanalweite, 374 mm Probe-Detektor-Abstand) die gestreute Röntgenstrahlung registriert.

2.5.3. Untersuchungen an orientierten Proben

In der Mehrzahl wurden orientierte Proben durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glaträger oder durch längeres Tempern der Probe um die Klärtemperatur erhalten. Als Probenhalter und Heizung diente dabei ein Aluminiumzylinder in einer Teflonkonstruktion, der durch eine Heizfolie erwärmt wird (Abb. 2.6). Diese Konstruktion erlaubt Proben-temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C .

In einigen Fällen erfolgte die Orientierung der in Kapillaren gefüllten Proben mittels eines permanenten magnetischen Feldes. Verwendet wurde dabei ein Magnetofen (Abb. 2.6), welcher ein Eigenbau der Arbeitsgruppe ist. Hierbei sind Proben temperaturen von Raumtemperatur bis 160 °C möglich.

Der Röntgenstrahl wird mit Nickel gefiltert und mittels eines Kollimators ($d = 0,3$ mm) in seiner Divergenz begrenzt. Im Fall des Plattenofens durchquert der Röntgenstrahl die Substanzprobe nahezu parallel zum Probenträger, welcher konstruktionsbedingt den unteren Teil des Streubildes abschattet. Beim Magnetofen durchdringt der Röntgenstrahl die horizontal angeordnete Probenkapillare, ohne daß es zu einer Abschattung des Streubildes kommt.

Die Streustrahlung wurde durch einen Flächendetektor (*Siemens* HI-STAR) registriert.

2.5.4. Aufbau eines vereinfachten Zweikreisgoniometers

Die Qualität der Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen an orientierten Proben unter Verwendung eines Flächendetektors hängt in starkem Maß von der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Probenpositionierung ab. Im Rahmen der Arbeiten wurde deshalb ein vereinfachtes Zweikreisgoniometer auf einer gemeinsamen Basis mit einer neu konstruierten Detektorpositionierung aufgebaut. Diese Konstruktion erlaubt die Weiternutzung der vorhandenen thermostatisierbaren Probenträger (Plattenofen, Magnetofen).

Das vereinfachte Zweikreisgoniometer besteht aus einem Einkreisgoniometer, einem Kreissegment und einem Lineartisch. Diese werden durch Schrittmotoren angetrieben, die mittels einer durch eine Software vom PC aus fernsteuerbaren Positioniersteuerung (*Stoegra* SERS) bedient werden. Auf diese Weise wird eine exakte und reproduzierbare Positionierung der Probe erreicht.

Auf einer gemeinsamen Basis wurden sowohl das vereinfachte Zweikreisgoniometer als auch die Flächendetektorpositionierung vereint. Der Flächendetektor, welcher sehr erschütterungsempfindlich ist, wurde auf dem Schlitten einer Linearführung mit Spindeltrieb montiert. Dadurch ist auch die Einstellung des Abstandes zwischen Probe und Detektor einfacher und genauer. In diesem Zusammenhang wurde der Detektor mit einem neuen, mittels Mikrometerschrauben justierbaren Primärstrahlfänger versehen.

Den mechanischen Aufbau und die verwendeten Ofenkonstruktionen zeigt Abb. 2.6. Die Bewegungsmöglichkeiten der Probe sind in Abb. 2.7 dargestellt. Das Vereinfachte Zweikreisgoniometer erlaubt die Rotation der Probe um zwei Achsen und die Translation in einer zusätzlichen Richtung. Mittels des Einkreisgoniometers kann die Probe in der waagerechten Ebene des einfallenden Röntgenstrahls um einen Winkel von $\omega = -90^\circ \dots +12,5^\circ$ gedreht werden. Das auf dem Einkreisgoniometer montierte Kreissegment sorgt für die Kippung der Probe um einen Winkel von $\chi = -2,5^\circ \dots +20^\circ$ im Verhältnis zur horizontalen Ebene des einfallenden Röntgenstrahls. Die Translationsbewegung der Probe in y -Richtung ($y = -15$ mm \dots $+15$ mm, senkrecht zur Rotationsachse von χ) wird mit dem Lineartisch realisiert, der die Ofenkonstruktionen trägt.

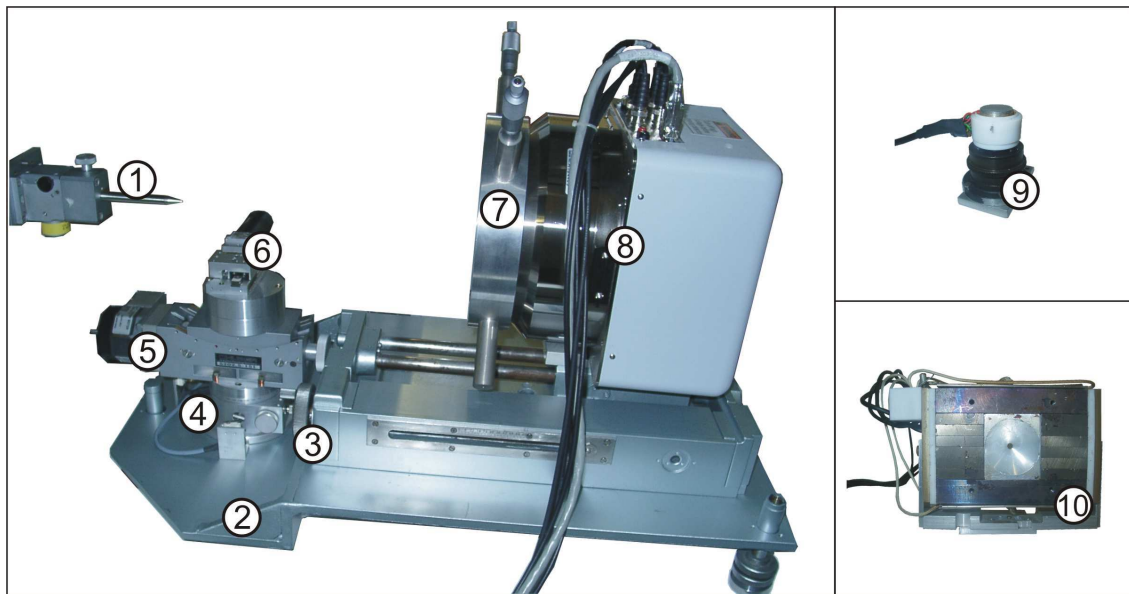


Abbildung 2.6. Mechanischer Aufbau des vereinfachten Zweikreisgoniometers mit Detektorpositionierung: 1: Kollimator der Röntgenstrahlquelle, 2: Basiskonstruktion mit höhenverstellbaren Füßen, 3: Linearführung mit Spindeltrieb, 4: Einkreisgoniometer (Huber 408), 5: Kreissegment (Huber 5202.5), 6: Lineartisch (Huber 1501.1, trägt den Platten- oder Magnetofen), 7: Primärstrahlfängerjustierung, 8: Flächendetektor (Siemens HI-STAR), 9: Plattenofen, 10: Magnetofen.

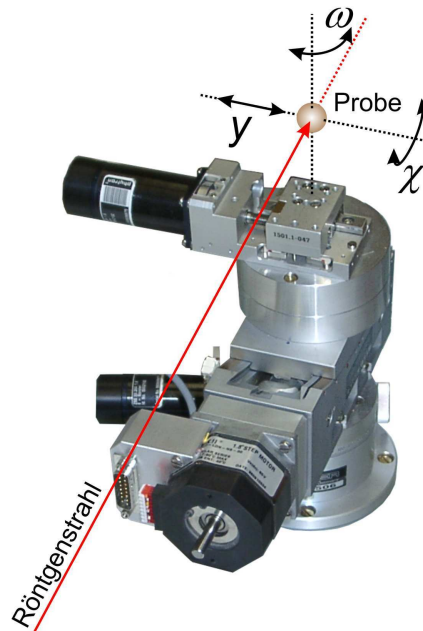


Abbildung 2.7. Die Möglichkeiten der Probenbewegung im Verhältnis zum einfallenden Röntgenstrahl.

Bei der röntgenographischen Untersuchung flüssigkristalliner Proben, die durch Abkühlen isotroper Substanztropfen auf Glaträgern erhalten wurden, konnte unter Ausnutzung der nunmehr

genaueren und reproduzierbaren Probenpositionierung festgestellt werden, daß die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase von der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit ausgeht und daß dies mit einer Anordnung der Normalen der smektischen Schichten senkrecht zur Oberfläche des Tropfens einhergeht. Dies ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Die übliche Annahme basiert hingegen auf einem an der Grenzfläche Glas/Flüssigkeit beginnenden Wachstum der flüssigkristallinen Phase.

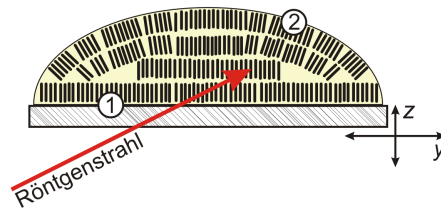


Abbildung 2.8. Schematische Darstellung der beobachteten Vorzugsorientierung innerhalb des Probentropfens: 1: an der Grenzfläche Glas/Flüssigkristall und 2: an der Grenzfläche Luft/Flüssigkristall.

Kapitel 3

Gebogene Fünfring-Mesogene mit einer zentralen 1,3-Phenylen-Einheit

3.1. 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] – Feldinduzierte Chiralitätsumkehr der smektischen Schichten in der SmCP_A-Phase¹

Es wurden sechs Mitglieder einer homologen Reihe von lateral unsubstituierten 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxybenzoyloxy)benzoaten] **1** (Abb. 3.1) untersucht. Diese Verbindungen zeigen einige ungewöhnliche Eigenschaften, die im weiteren beschrieben werden. Die Phasenumwandlungstemperaturen und die Phasenumwandlungsenthalpien sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

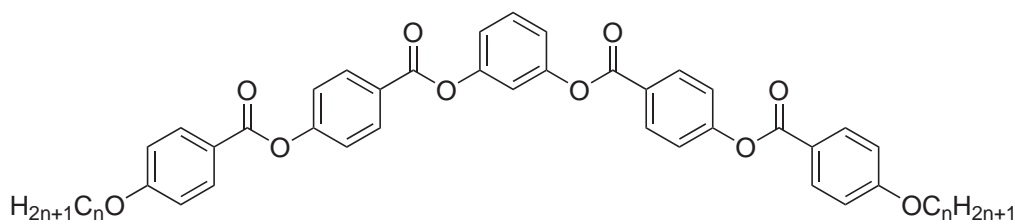


Abbildung 3.1. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **1a...1f**.

¹ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of the layer chirality in SmCP phases of novel achiral bent-core liquid crystals and their unusual large increase in clearing temperature under electric field application, In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 99–103.

Tabelle 3.1. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	Col_r	SmCP_A	I		
1a	8	•	125	•	121	—	•
			68,8		17,6		
1b	9	•	117	•	111	—	•
			68,1		17,1		
1c*	10	•	105	—	•	113	•
			22,7			17,2	
1d	11	•	107	—	•	116	•
			37,2			20,8	
1e*	12	•	109	—	•	119	•
			41,9			22,5	
1f	16	•	110	—	•	119	•
			51,1			22,5	

* Diese Verbindungen wurden bereits durch PELZL *et al.* beschrieben [12].

3.1.1. Die Homologen mit kürzeren Alkylketten **1a** und **1b**

Die Homologen mit kürzeren terminalen Alkylketten (Verbindungen **1a** und **1b**) weisen eine monotrope Phase auf. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit bildet diese Mesophase dendritische Keime, die zu einer an kolumnare B_1 -Phasen erinnernden Mosaiktextur zusammenwachsen (Abb. 3.2).

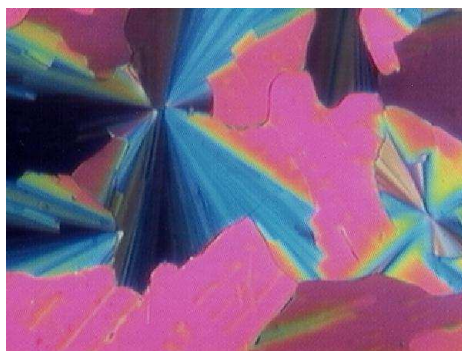


Abbildung 3.2. Textur der kolumnaren Phase (Col_r) von Verbindung **1b** (106 °C).

Die Röntgenbeugungsdiagramme von Verbindung **1b** zeigen scharfe inkommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich ($\theta \approx 10^\circ$). Dies weist auf das Vorliegen einer zweidimensionalen Struktur hin. Es wurden gut orientierte Proben der Verbindungen untersucht, die Röntgenaufnahme zeigt Abb. 3.3a. Unter der Annahme, daß die [11]-Richtung parallel zum Meridian verläuft, kann ein zweidimensionales rechtwinkliges Gitter diskutiert werden. Es wird eine rechtwinklige Zelle mit den Parametern $a = 35,0 \text{ \AA}$ und $b = 41,4 \text{ \AA}$ erhalten. Der Direktor schließt mit der b -Achse einen Winkel von $\vartheta = 7^\circ$ ein. Die Mesophase konnte als kolumnare Phase (mit geneigten Molekülen) identifiziert werden (Abb. 3.3c).

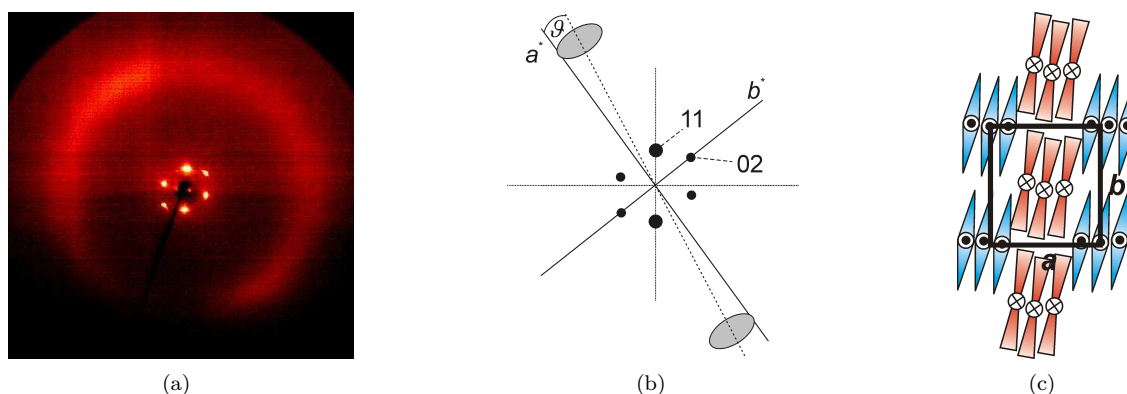


Abbildung 3.3. Col_r-Phase von Verbindung **1b**: Röntgenstreuung (a), Indizierung der Reflexe (b) und daraus abgeleitetes Strukturmodell (c).

3.1.2. Die Homologen mit längeren Alkylketten **1c**...**1f**

Wie in Tab. 3.1 vorweggenommen wurde, zeigen die Homologen **1c**...**1f** SmCP-Phasen. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen folgt, daß die Mesophasen dieser Verbindungen einfache Schichtstrukturen ohne Ordnung innerhalb der Schichten aufweisen. Der Schichtabstand d ist deutlich kleiner als die Moleküllänge L der gebogenen Moleküle (unter der Annahme eines Öffnungswinkels von $\alpha = 120^\circ$, Tab. 3.2). Aus dem Verhältnis zwischen d und L_{120° kann nach der Gleichung $\cos \vartheta = \frac{d}{L_{120^\circ}}$ kann der Neigungswinkel ϑ abgeschätzt werden.

Tabelle 3.2. Moleküllänge L_{120° unter der Annahme eines Öffnungswinkels von $\alpha = 120^\circ$, Schichtabstand d und der berechnete Neigungswinkel ϑ der Moleküle.

Nr.	n	$L_{120^\circ}/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$\vartheta/^\circ$
1c	10	50,2	33,5	48
1d	11	52,3	34,1	49
1e	12	54,5	36,1	48,5

Um den polaren Charakter der Mesophase zu überprüfen, wurden elektrooptische Messungen durchgeführt. Dabei wurden zwei Strompeaks je Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung beobachtet. Dies belegt den antiferroelektrischen Grundzustand. Für die spontane Polarisierung wurde ein nahezu temperaturunabhängiger Wert von $P_S \approx 500 \text{ nC cm}^{-2}$ gefunden.

Die experimentellen Befunde der röntgenographischen und elektrooptischen Untersuchungen sprechen für das Vorliegen einer antiferroelektrischen SmCP-Phase (SmCP_A). Die feldinduzierten Texturänderungen zeigen einige Besonderheiten. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bildet die Mesophase eine doppelbrechende, unspezifische Textur aus. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ($E > 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) kann diese Textur in eine Fächertextur geschaltet werden. Nach Abschalten des Feldes wird die Textur nahezu schwarz zwischen gekreuzten Polarisatoren. Wenn der Analysator um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Polarisatorposition verdreht wird, werden helle und dunkle Bereiche sichtbar (Abb. 3.4), die beim Drehen der Probe um 360° unverändert bleiben. Dies weist auf chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit hin. Solche Domänen, die beim Abschalt-

ten des elektrischen Feldes entstehen, wurden bereits in [41, 42, 43] beschrieben. Die Anordnung der Moleküle in den Texturen mit chiralen Domänen ist bisher unklar. Weil diese Texturen bei der Relaxation der ferroelektrischen Schaltzustände auftreten, könnte der feldfreie Zustand einem antiklinen antiferroelektrischen Grundzustand entsprechen. Senkrechte Anordnung der smektischen Schichten zu den Glasoberflächen (*book-shelf* Anordnung) vorausgesetzt, ergibt eine antikline Anordnung mit einem Neigungswinkel der Moleküle von $\vartheta = 45^\circ$ eine „orthokonische“ Struktur. Dieser Zustand ist nicht doppelbrechend in der Richtung senkrecht zu den Glasoberflächen und ist deshalb dunkel zwischen gekreuzten Polarisatoren.

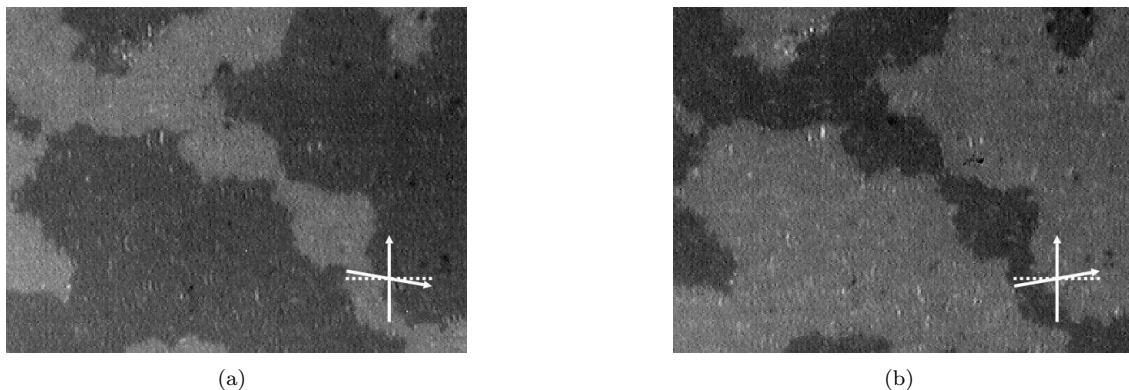


Abbildung 3.4. Textur der SmCP_A-Phase von Verbindung **1c**: Durch das Entkreuzen der Polarisatoren um $+5^\circ$ (a) und -5° (b) werden die homochiralen Bereiche entgegengesetzter Händigkeit sichtbar.

Beim langsamen Abkühlen ($dT/dt \approx 1 \text{ K min}^{-1}$) der isotropen Schmelze in Gegenwart eines elektrischen Feldes ($E \approx 15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) wird eine Textur mit zahlreichen zirkularen Domänen erhalten (Abb. 3.5a). In den zirkularen Domänen sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Glasoberflächen und zylindrisch um den Mittelpunkt der Domäne angeordnet. Diese Anordnung der smektischen Schichten ist durch ein Auslöschungskreuz gekennzeichnet. Das Auslöschungskreuz schließt mit der Position der gekreuzten Polarisatoren einen Winkel von $\vartheta' = 45^\circ$ ein, der dem Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten der SmCP_A-Phase entspricht. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis der Röntgenuntersuchungen überein.

Die Relaxation der feldinduzierten zirkularen Domänen nach Entfernen des elektrischen Feldes hängt von den experimentellen Bedingungen ab: Wird in der Nähe des Klärpunktes das Feld sehr schnell entfernt, bleiben die Auslöschungskreuze nahezu unverändert und nur die Doppelbrechung ist deutlich vermindert. Es sei angemerkt, daß dieser Effekt unabhängig von der Polarität des Feldes ist. Wird bei niedrigeren Temperaturen ($T \approx 112 \text{ }^\circ\text{C}$) das Feld schnell entfernt, so rotieren die Auslöschungskreuze in die Position der gekreuzten Polarisatoren und die Textur wird dunkel, so daß die Auslöschungskreuze schwer erkennbar sind. (Abb. 3.5b) In Abhängigkeit von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes erfolgt die Rotation der Auslöschungskreuze im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt. Wird das elektrische Feld wieder angelegt, so rotieren die Auslöschungskreuze in die ursprüngliche 45° -Position zurück, wobei die Rotationsrichtung vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes abhängt.

Ein ungewöhnliches Verhalten wird beobachtet, wenn im geschalteten ferroelektrischen Zustand die Feldstärke sehr langsam verringert wird ($dE/dt \approx 0,2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dann ändert sich die feldin-

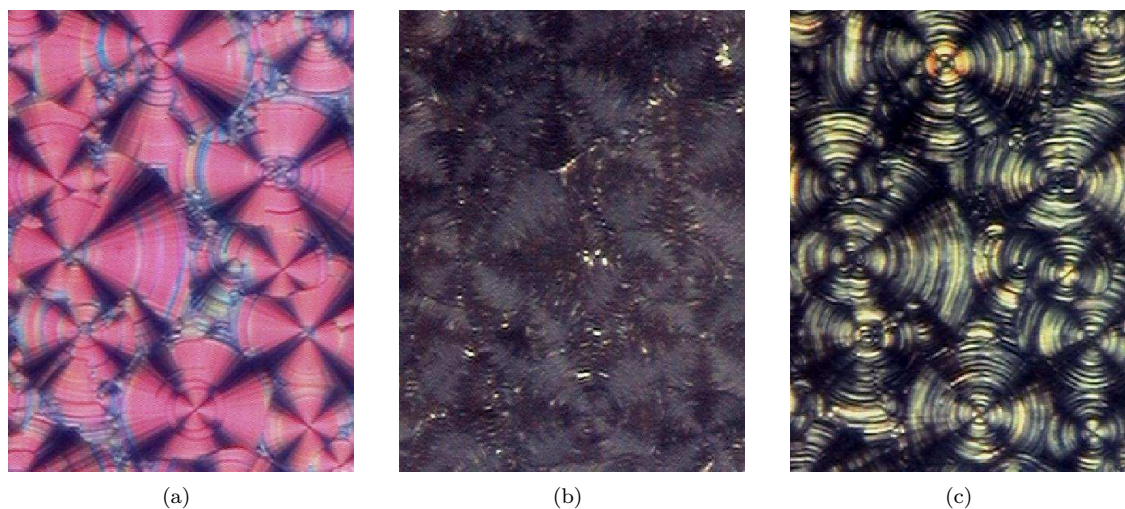


Abbildung 3.5. Zirkuläre Domänen in der SmCP_A -Phase von Verbindung **1f** ($112\text{ }^\circ\text{C}$): Erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines elektrischen Feldes ($E \approx 15\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) (a), 3 s nach Abschalten des elektrischen Feldes (b) und 60 s nach dem Abschalten des Feldes (c).

duzierte Textur mit chiralen Domänen nicht und nur die Doppelbrechung wird vorübergehend schwächer. Wird das elektrische Feld wieder langsam auf $E \approx 10\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ erhöht, ändern sich die Auslöschungskreuze nicht. In einigen Fällen treten zwischenzeitlich radiale „Fächer“ innerhalb der zirkularen Domänen auf ($E \approx 3\text{...}5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$), die beim weiteren Erhöhen der Feldstärke verschwinden. Die Auslöschungskreuze ändern sich auch nicht, wenn ein elektrisches Feld entgegengesetzter Polarität an den Null-Zustand angelegt wird.

Alle Homologen mit einer SmCP_A -Phase zeigen ein ungewöhnliches Verhalten oberhalb der Klärtemperatur. Das Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes führt zur Keimbildung der SmCP_A -Phase oberhalb des Klärpunktes bis hin zum Zusammenwachsen der Keime. Je höher die Temperatur der isotropen Phase ist, umso höher muß die Feldstärke sein, um die Keimbildung der SmCP_A -Phase zu induzieren. Für Verbindung **1e** wurde bei einem elektrischen Feld von $E = 40\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ dieser Effekt noch bis 4 K oberhalb des Klärtemperatur beobachtet. Dies entspricht einer feldinduzierten Klärpunktserhöhung von $\Delta T = 4\text{ K}$. Dieser Effekt wird an Hand von Verbindung **5a** in Abschn. 3.5 ausführlich diskutiert.

3.1.3. Diskussion

Das schnelle Schalten ($dE/dt > 1\text{ V } \mu\text{m}^{-1}\text{ s}^{-1}$) erfolgt, dem üblichen Mechanismus von SmCP -Phasen entsprechend, durch kollektive Rotation der Moleküle um die Schichtnormale auf der Oberfläche eines Kegels, dessen Öffnungswinkel dem doppelten Neigungswinkel entspricht (Abb. 3.6a und b).

Das Schaltverhalten bei sehr langsamer Änderung des elektrischen Feldes ($dE/dt \approx 0,2\text{ V } \mu\text{m}^{-1}\text{ s}^{-1}$) weist auf einen ungewöhnlichen Schaltmechanismus hin. Der feldinduzierte ferroelektrische Zustand relaxiert in den antiferroelektrischen Grundzustand. Wäre dies nicht der Fall, würde das

Anlegen eines Gleichstromfeldes entgegengesetzter Polarität zu einem Schaltprozeß in den komplementären ferroelektrischen Zustand führen, der mit einer Rotation der Auslöschungskreuze um ungefähr 90° verbunden wäre. Dieses Verhalten wird aber nicht beobachtet.

Der Übergang vom feldinduzierten synklinen ferroelektrischen Zustand in den antiferroelektrischen Zustand ohne Rotation der Auslöschungskreuze und ohne merkliche Änderung der Doppelbrechung läßt sich so erklären, daß sich die Moleküle in jeder zweiten Schicht um 180° um ihre Längsachse drehen. Dieser Prozeß entspräche einem Übergang vom chiralen $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{F}$ -Zustand in den racemischen $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A}$ -Zustand (Abb. 3.6b,c). Dies würde bedeuten, daß in jeder zweiten Schicht die Chiralität verändert wird. Ein solcher Wechsel vom chiralen in den racemischen Zustand beim Einwirken eines elektrischen Dreiecksfeldes wurde von HEPPKE *et al.* [44] und JAKLI *et al.* [45] beschrieben. Die synklone racemische Struktur sollte stabiler sein als die antikline chirale Struktur, da die synklone Packung die thermischen Fluktuationen der Alkylketten zwischen den Schichten begünstigt, so die Entropie erhöht und die freie Energie erniedrigt. Daher erfordert die Umwandlung vom metastabilen chiralen Zustand in den stabilen racemischen Zustand die Überwindung einer Energiebarriere, was Zeit benötigt. Dies könnte ursächlich für den oben beschriebenen Effekt sein, der beim sehr langsamen Ändern der elektrischen Feldstärke zu beobachten ist. Vorstellbar ist, daß unter diesen Bedingungen die Rotation um die Moleküllängsachse weniger Energie benötigt als die Rotation auf dem Neigungskegel.

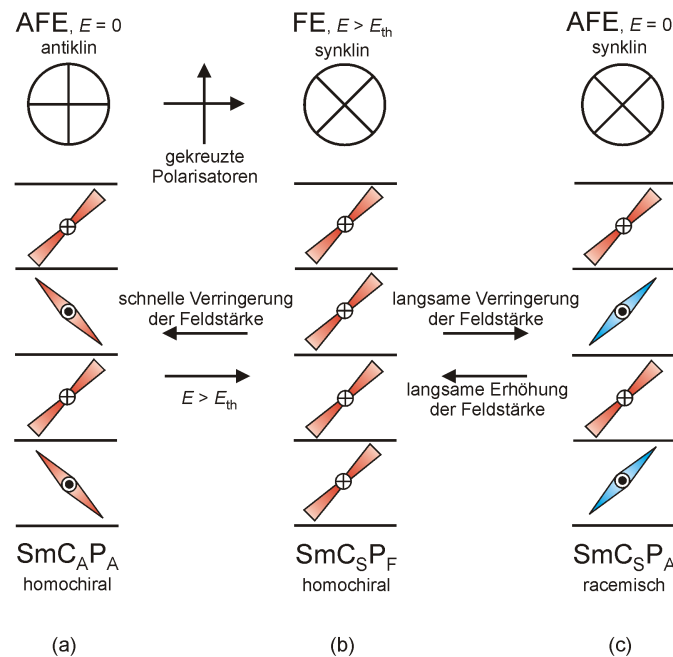


Abbildung 3.6. Schematische Darstellung der Auslöschungskreuze zwischen gekreuzten Polarisatoren und der zugrunde liegenden Strukturen: im geschalteten ferroelektrischen Zustand (b) und im antiferroelektrischen Grundzustand nach schnellem Verringern der Feldstärke ($dE/dt \approx 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) des angelegten elektrischen Feldes (a) und nach sehr langsamen Verringern der Feldstärke ($dE/dt \approx 0,2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (c). Im synklinen ferroelektrischen und antiklinen antiferroelektrischen Zustand haben alle Schichten die gleiche Chiralität (homochiraler Zustand). Im synklinen antiferroelektrischen Zustand alterniert die Chiralität von Schicht zu Schicht (racemischer Zustand).

Dieses Umschalten der Chiralität wurde zeitgleich und unabhängig in unterschiedlichen Experimenten gefunden. Von NAKATA *et al.* [46] wurde beobachtet, daß sich in bestimmten Stellen einer Probe die Chiralität beim Schalten verändert. Durch SZYDLOWSKA *et al.* [47] wurde auf die feldinduzierte Inversion der Schichtchiralität wegen der elektrooptische Antwort einer schaltbaren B₁-Phase geschlossen. Für die smektische Phase einer gebogenen Verbindung wurden durch EREMIN *et al.* [48] beobachtet, daß makroskopische Domänen entgegengesetzter Händigkeit reversibel geschaltet werden können und dieser Effekt den gesamten Probenbereich erfaßt.

Smektische Phasen, die von gebogenen Molekülen gebildet werden, können C₁- oder C₂-Symmetrie aufweisen. In diesen Phasen ist das Auftreten von chiralen Schichten bzw. Domänen im Prinzip möglich, auch wenn die Moleküle achiral sind [16, 14]. Die Struktur der im relaxierten, feldfreien Zustand nicht doppelbrechenden Domänen ist bisher unverstanden. Weil sich die Textur mit den chiralen Domänen beim Drehen der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren nicht ändert, ist die Existenz einer Symmetrieachse senkrecht zu den Glasoberflächen wahrscheinlich. Diese Symmetrieachse ist möglicherweise eine Helixachse. Eine helikale Anordnung in der homochiralen antiferroelektrischen Konfiguration gebogener Moleküle wurde erstmals von ORTEGA *et al.* beschrieben [49].

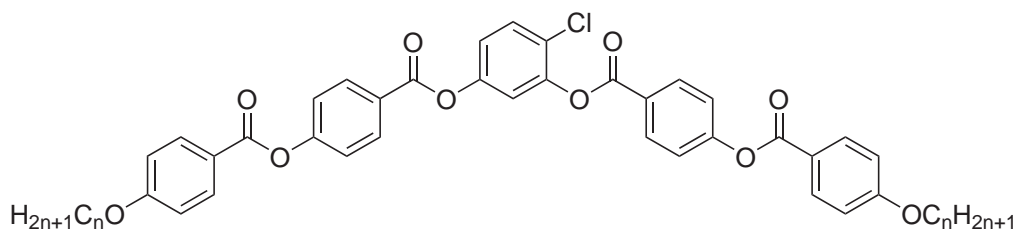
3.2. 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]²

Das von PELZL *et al.* [50] beschriebene 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **2d** zeigt zwei Mesophasen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. Die Hochtemperaturphase ist eine nematische Phase, welche spontan Domänen entgegengesetzter Händigkeit ausbildet und bei einem ausreichend starken elektrischen Feld eine Fächertextur zeigt, die an eine smektische Phase erinnert. Die Tieftemperaturphase ist eine hochviskose optisch isotrope Phase, die chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit aufweist. Röntgenographische Untersuchungen wiesen nach, daß diese Phase eine reduzierte Fernordnung aufweist, so daß eine gewöhnliche kubische Phase ausgeschlossen werden konnte.

Um diese Phänomene detaillierter untersuchen zu können, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. W. WEISSFLOG weitere Homologe derselben Reihe und zusätzlich im Abschn. 3.3 beschriebene analoge Brom-substituierte Homologe synthetisiert.

Die untersuchten 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] **2** sind gebogene Fünfring-Mesogene, deren aromatische Ringe durch Estergruppen miteinander verknüpft sind. Der zentrale aromatische Ring weist zusätzlich eine Chlor-Substitution in 4-Position auf. Das Phasenverhalten der Glieder der homologen Reihe **2** ist in Tab. 3.3 zusammengefaßt.

² WEISSFLOG, W.; SOKOLOWSKI, S.; DEHNE, H.; DAS, B.; GRANDE, S.; SCHRÖDER, M. W. ; EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.: Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 923–933.

Abbildung 3.7. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **2a**...**2g**.Tabelle 3.3. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	SmX'	SmX	X	N	I
2a	9	• 86	—	—	(• 69)	• 95	•
		36,6			5,3	0,5	
2b	10	• 89	—	—	(• 65)	• 96	•
		62,5			6,1	0,6	
2c	11	• 88	—	—	(• 73)	• 95	•
		66,0			8,6	0,6	
2d	12	• 98	—	—	(• 80)	• 95	•
		38,7			9,1	0,7	
2e	16	• 99	—	(• 88	—	• 92)	•
		34,8		3,5		1,2	
2f	18	• 93	• 85	•	—	—	107
		36,2	1,7				5,2
2g	22	• 106	—	•	—	—	111
		79,2					10,5

X: optisch isotrope Phase; SmX, SmX': polare smektische Phasen mit geneigter Molekülanordnung

3.2.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen

Abgesehen von den langkettigen Homologen **2f** und **2g** zeigen die untersuchten 4-Chlorresorcin-Derivate eine nematische Phase. Die Homologen **2a**...**2d** weisen zusätzlich eine isotrope Phase auf, die aufgrund ihrer unbekannteten Struktur als X-Phase bezeichnet wird. Die optische Isotropie ist durch refraktometrische Studien nachgewiesen. Wie beispielhaft an Verbindung **2d** gezeigt wird, weist die nematische Phase dieser Verbindungen einige ungewöhnliche Eigenschaften auf. Über den gesamten Temperaturbereich der nematischen Phase können chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit beobachtet werden, obwohl die Moleküle achiral sind. Diese Domänen werden beim Verdrehen der Polarisatoren um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position oder durch Untersuchung der Probe mit zirkular polarisiertem Licht im Aufsichtmodus des Mikroskops sichtbar [50]. Die Domänengrenzen können durch mechanischen Streß oder Temperaturänderungen leicht verändert werden. Die spontane Ausbildung chiraler Domänen ist offensichtlich das Ergebnis einer *bend-twist* Deformation, welche durch die gebogene Form der Moleküle unterstützt wird [51].

Die nematische Phase zeigt eine ungewöhnliche elektrooptische Stromantwort. Wird ein Gleichspannungsfeld an eine planar orientierte nematische Phase angelegt, ist ein Domänenmuster mit äquidistanten Streifen parallel zur ursprünglichen Direktorrichtung zu beobachten. Zunehmende

Feldstärke schwächt die langwelligigen Fluktuationen des nematischen Direktors und eine anfänglich myelin-artige und schließlich fächerartige Textur wird ausgebildet, die an die Textur einer smektischen Phase erinnert. Die feldinduzierten Texturen verschwinden nach dem Abschalten des elektrischen Feldes. Die Abbildung 3.8 zeigt die feldinduzierte myelin-artige Textur (a) und die feldinduzierte fächerartige Textur (b) der nematischen Phase von Verbindung **2a**. In der Abb. 3.9 wird

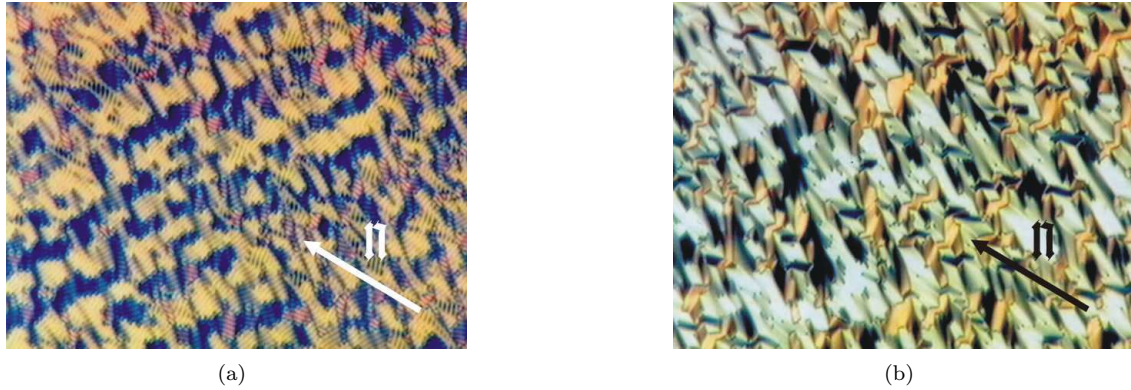


Abbildung 3.8. Feldinduzierte Textur der nematischen Phase der Verbindung **2a** ($T = 92\text{ °C}$): $E = 1,7\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und $E = 3\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b).

die Textur der nematischen Phase der Verbindung **2b** gezeigt. Im rechten unteren Gebiet liegt ein elektrisches Feld von $E = 17\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ an, während der Bereich links oben feldfrei ist. Die feldinduzierte Textur erinnert an die Textur einer smektischen Phase.

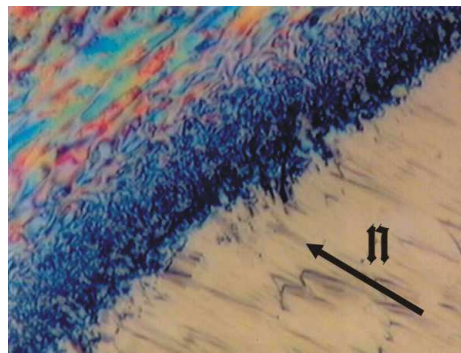


Abbildung 3.9. Optische Textur der nematischen Phase der Verbindung **2b** ($T = 91\text{ °C}$). Im Bereich rechts unten liegt ein elektrisches Feld von $E = 17\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ an, während der obere linke Bereich feldfrei ist.

Beim Abkühlen der nematischen Phase wird bemerkenswerterweise eine optisch isotrope Phase (X-Phase) gebildet. Diese Phase zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren vollständige Auslöschung. Beim Verdrehen der Polarisatoren um einen kleinen Winkel sind die spontan gebildeten chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit zu erkennen (Abb. 3.10). Diese chiralen Domänen sind deutlicher ausgeprägt, wenn die X-Phase in Gegenwart eines Gleichspannungsfeldes gebildet wird. Bei der Drehung der Probe ändert sich die Textur nicht, was ein starker Hinweis auf die Existenz von Domänen entgegengesetzter Händigkeit ist.

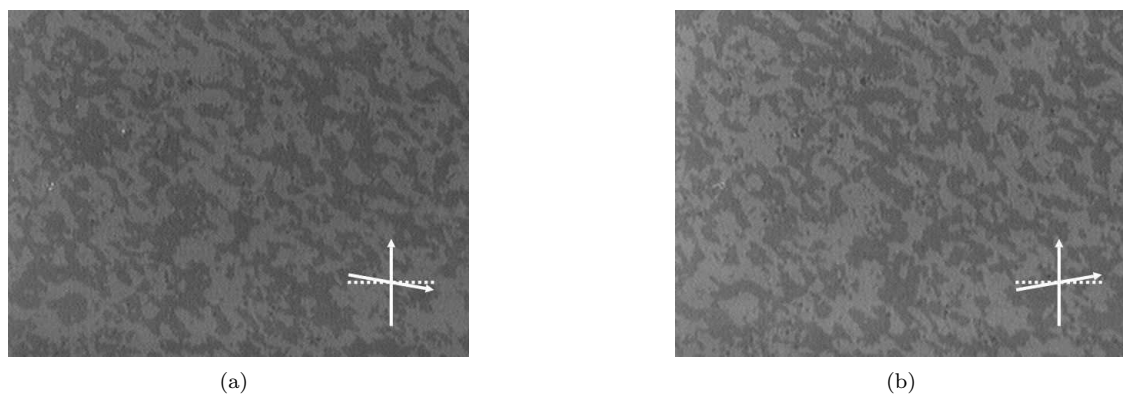


Abbildung 3.10. Chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit in der X-Phase der Verbindung **2d**. Beim Verdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Stellung werden diese sichtbar: $+10^\circ$ (a) und -10° (b).

3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenaufnahmen orientierter nematischer Proben zeigen ein diffuses Maximum im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Weitwinkelstreuung, deren Maximum auf dem Äquator liegt (Verbindung **2d**, Abb. 3.11a und b). Die Aufspaltung der diffusen Kleinwinkelstreuung weist auf die Existenz cybotaktischer Gruppen in der nematischen Phase hin. Die Moleküle sind zur Schichtnormalen geneigt. Die Messungen ergeben einen Neigungswinkel von $\vartheta \approx 48^\circ$.

Beim Übergang von der nematischen in die X-Phase werden die diffusen Spots über χ verschmiert und bilden nunmehr einen geschlossenen Ring (Abb. 3.11c und d). Dabei nimmt die Halbwertsbreite des Ringes gegenüber der Streuung in der nematischen Phase stark ab. Die Ausbildung des Ringes war reproduzierbar sowohl bei wiederholter Messung als auch für die Messungen an der homologen Verbindung **2a**...**2d**. Die äußere diffuse Streuung bildet ebenfalls einen geschlossenen Ring. Es sei hier angemerkt, daß beim weiteren Abkühlen die dann gebildete kristalline Phase im Röntgenbild wieder eine Vorzugsrichtung aufweist.

Die Profile der Kleinwinkelreflexe in der nematischen Phase, der X-Phase und der kristallinen Phase sind in Abbildung 3.12 einander gegenübergestellt. Wie zuvor angemerkt, nimmt die Halbwertsbreite beim Phasenübergang von der nematischen in die X-Phase deutlich ab, aber sie erreicht noch nicht die instrumentelle Linienbreite, wie es für eine smektische Phase erwartet wird. Die X-Phase weist also eine reduzierte Korrelationslänge auf. Die Korrelationslängen betragen $\xi \approx 44 \text{ \AA}$ in der nematischen Phase und $\xi \approx 220 \text{ \AA}$ in der X-Phase. Die Schichtnormale kann willkürliche Richtungen im Raum einnehmen. Die Schichtdicke ($d = 37,5 \text{ \AA}$) ist deutlich kleiner als die Moleküllänge ($L = 60 \text{ \AA}$).

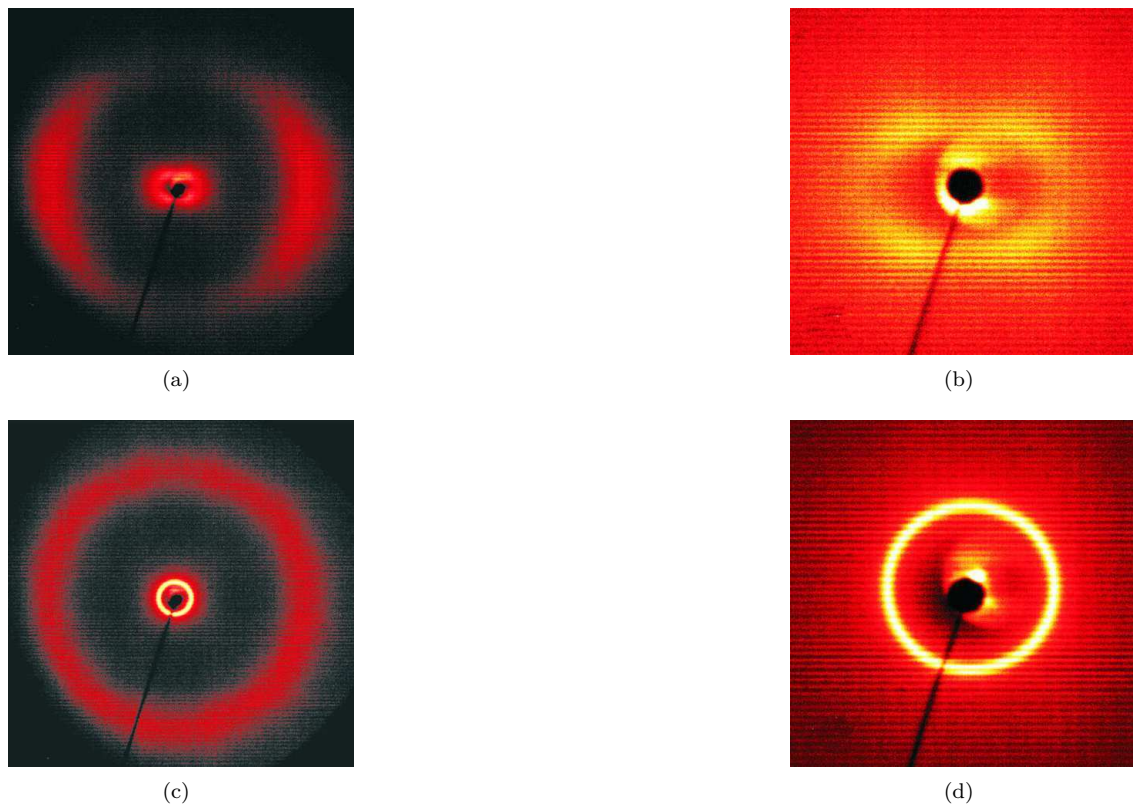


Abbildung 3.11. Röntgenstreuung der Verbindung **2d** in der nematischen Phase: (a) Weitwinkel- und (b) Kleinwinkelbereich und die entsprechenden Röntgenbilder in der X-Phase (c) und (d).

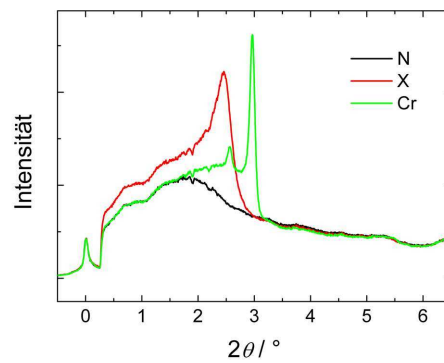


Abbildung 3.12. Profile der Kleinwinkelreflexe in der nematischen Phase, X-Phase und kristallinen Phase der Verbindung **2d**.

3.3. 4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]³

Die untersuchten Glieder der homologen Reihe von 4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten] **3** sind mit ihrem Phasenverhalten in Tab. 3.4 aufgeführt. Diese weisen bis auf die Substitution in 4-Position durch Brom anstelle von Chlor die gleiche chemische Struktur wie die im Abschn. 3.2 beschriebenen Verbindungen der homologen Reihe **2** auf.

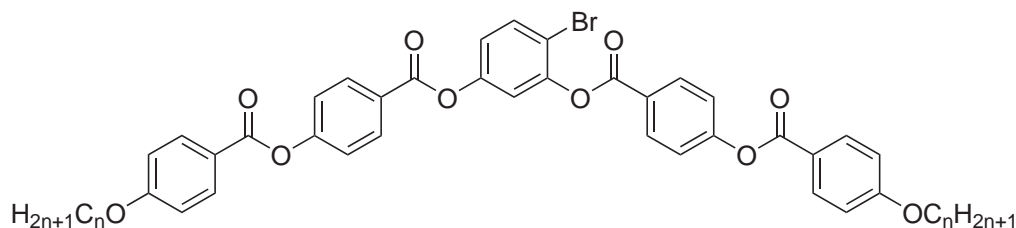


Abbildung 3.13. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **3a**...**3e**.

Tabelle 3.4. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	<i>n</i>	Cr	CrI	X	N	I
3a	9	• 88 24,3	—	—	(• 83) 0,5	•
3b	10	• 87 60,4	(•	— 66 24,9	• 87) 0,5	•
3c	11	• 87,5 73,4	(•	— 72 19,7	• 82) 0,5	•
3d	12	• 92 63,4	—	(• 78 13,7	• 86,5) 0,5	•
3e	14	• 93 29,7	—	(• 83 9,0	• 86) 0,4	•

3.3.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen

Das Phasenverhalten der 4-Bromresorcinderivate **3** ähnelt dem der 4-Chlorresorcinderivate. Die Homologen **3a**...**3e** weisen eine nematische Phase auf, die in ihren Eigenschaften der nematischen Phase der chlor-substituierten Verbindungen sehr ähnlich ist. So bildet diese nematische Phase chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit aus (Abb. 3.14). Weiterhin führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu ungewöhnlichen Domänenmustern. Diese Domänen, welche senkrecht zur ursprünglichen Direktorrichtung angeordnet sind, weisen äquidistante Streifen mit einer Periode von 40 μm auf, was der vierfachen Probendicke entspricht (Abb. 3.15), so daß hier ein Vorliegen von WILLIAMS-Domänen ausgeschlossen werden kann. Bei niedrigeren Frequenzen des angelegten elektrischen Feldes werden diese Domänen durch elektrohydrodynamische Fluktuationen zerstört.

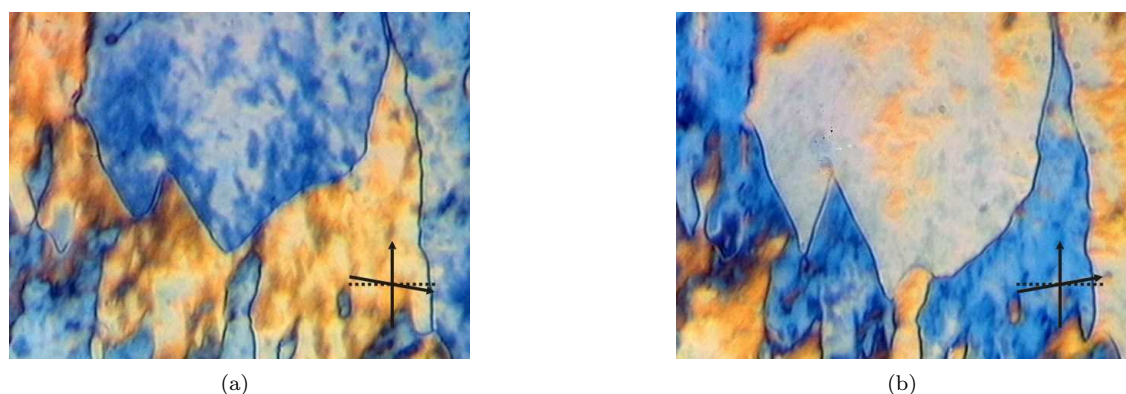


Abbildung 3.14. Chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit in der nematischen Phase der Verbindung **3a**. Beim Verdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Stellung werden diese Domänen unterscheidbar: $+10^\circ$ (a) und -10° (b).

Beim Anlegen stärkerer Felder können wie bei den Chlor-substituierten Verbindungen Texturen erzeugt werden, die den Texturen smektischer Phasen ähneln.

Verbindung **3a** weist keine weitere Mesophase auf. Die Homologen **3b** und **3c** zeigen eine schwach doppelbrechende feste Phase (CrI), während die Verbindungen **3d** und **3e** eine isotrope Mesophase (X-Phase) beim Abkühlen der nematischen Phase ausbilden. Diese zeigt spontan chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit, wie sie für Verbindung **2d** gefunden wurden (Abb. 3.10).

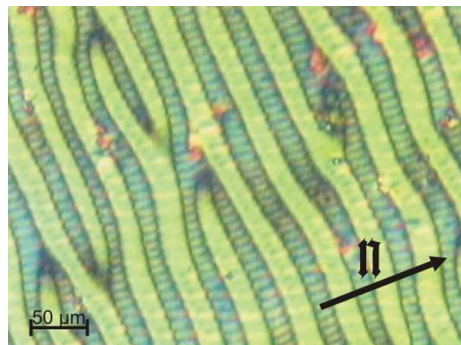


Abbildung 3.15. Feldinduzierte Domänen in der nematischen Phase der Verbindung **3a** ($T = 88^\circ\text{C}$, $d = 10\ \mu\text{m}$, $E = 3\ \text{V}\ \mu\text{m}^{-1}$, $f = 50\ \text{Hz}$).

3.3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Wie bei den Chlor-substituierten Verbindungen zeigen die Röntgenaufnahmen orientierter Proben in der nematischen Phase die Existenz cybotaktischer Gruppen an. Der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schichtfragmente beträgt 45° . Die Abschätzung der scheinbaren Moleküllänge über die BRAGGSche Gleichung ergibt ungefähr $L = 46\ \text{Å}$.

³ WEISSFLOG, W.; SOKOLOWSKI, S.; DEHNE, H.; DAS, B.; GRANDE, S.; SCHRÖDER, M. W.; EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.: Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 923–933.

Der Phasenübergang in die X-Phase ist wiederum begleitet von der Ausbildung eines geschlossenen Rings innerhalb des Kleinwinkelbereichs bei deutlicher Verringerung der Halbwertsbreite, während die äußere diffuse Streuung ebenfalls einen geschlossenen Ring zeigt. Die kristalline Phase hingegen, die beim weiteren Abkühlen entsteht, zeigt eine Vorzugsorientierung.

3.3.3. Diskussion

Mit Ausnahme der Verbindungen **2f** und **2g** bilden alle untersuchten Verbindungen eine nematische Phase aus. Die nematische Phase zeigt Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit sowie ungewöhnliches elektrooptisches Verhalten. Die optisch isotrope Mesophase, die beim Abkühlen der nematischen Phase erscheint, zeigt ebenfalls chirale Domänen verschiedener Händigkeit.

Bei röntgenographischen Untersuchungen wurde gefunden, daß die Halbwertsbreite der Kleinwinkelreflexe in der X-Phase deutlich kleiner als diejenige in der nematischen Phase, die cybotaktische Gruppen aufweist. Daraus ist für die X-Phase eine Struktur abzuleiten, die aus smektischen Schichten aufgebaut ist. Ebenso folgt aus den röntgenographischen Experimenten, daß die Ausrichtung der Schichten beim Übergang von der nematischen in die X-Phase vollständig verloren geht. Die zufällige Verteilung der Schichtnormalen ist eine spezifische Eigenschaft der X-Phase und erklärt die Isotropie der physikalischen (optischen und dielektrischen) Eigenschaften.

Von LIAO *et al.* [52] wird ein Strukturmodell vorgeschlagen, wonach die optisch isotrope Mesophase aus zufällig orientierten orthokonischen racemischen smektischen Nanodomänen besteht.

3.4. 4-Cyano-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate]⁴

Sieben homologe 4-Cyano-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] **4** wurden untersucht. Wie die 4-Chlor- **2** und 4-Brom-Resorcinderivate **3** sind die Glieder der homologen Reihe **4** Fünfring-Mesogene mit gebogener Molekülgestalt. Die Estergruppen verknüpfen die aromatischen Ringe und in der 4-Position des mittleren Rings sitzt eine Cyanogruppe (Abb. 3.16). Das Phasenverhalten dieser Verbindungen ist in Tab. 3.5 zusammengefaßt.

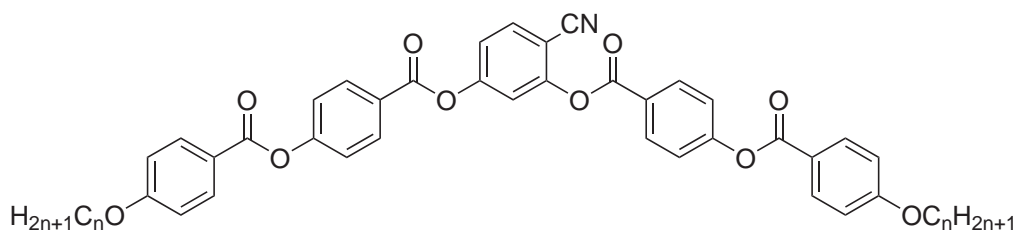


Abbildung 3.16. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **4a**...**4g**.

⁴ KOVALENKO, L.; SCHRÖDER, M. W.; REDDY, R. A.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Unusual mesophase behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol. In: *Liq. Cryst.* 32 (2005), S. 857–865.

Tabelle 3.5. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	Col	SmCP'' _A	SmCP' _A	SmCP _A	SmC	N	I
4a	6	• 105 44,6	—	—	—	—	—	• 140 0,8	•
4b	7	• 96 37,7	(• 68) 4,8	—	—	—	—	• 132 0,7	•
4c	8	• 99 52,0	—	—	—	—	—	• 132 0,8	•
4d	9	• 92 47,7	—	—	—	—	—	• 128 0,7	•
4e	10	• 99 66,1	—	—	(• 66 2,2	• 77) 2,0	—	• 128 1,1	•
4f	12	• 103 65,7	—	(• 68 0,4	• 75 0,5	• 94) 0,2	• 109 0,5	• 129 1,3	•
4g	16	• 103 65,7	—	(• 74 0,4	• 79) 0,4	• 99) n.d.	• 133 6,3	—	•

3.4.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen

Mit Ausnahme der Verbindung **4g** weisen alle Mitglieder der homologen Reihe nematische Phasen auf, die durch ihre charakteristischen Texturen klar zu identifizieren sind. Verbindung **4b** besitzt zusätzlich eine monotrope hochviskose Mesophase, die eine Mosaiktextur ausbildet. Eine röntgenographische Untersuchung dieser Phase war nicht möglich, da unmittelbar nach deren Bildung Kristallisation erfolgt. Das Auftreten einer Mosaiktextur weist auf eine kolumnare Phase (Col) hin. Die Verbindungen mit längeren terminalen Ketten (**4e**...**4g**) bilden zwei oder vier smektische Phasen.

Die nematische Phase der hier untersuchten Verbindungen verhält sich ähnlich wie bei den 4-Chlor- und 4-Bromresorcinderivaten, die in den Abschnitten 3.2 und 3.3 beschrieben sind. Das elektrooptische Verhalten soll an Verbindung **4c** näher erläutert werden. Nach Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes ($E > 0,6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) bilden sich stationäre Domänen parallel zur ursprünglichen Direktorrichtung (Abb. 3.17a). Die Periode dieser Domänen ($10 \mu\text{m}$) ist deutlich größer als die Probendicke ($6 \mu\text{m}$). Mit zunehmender Feldstärke nimmt die Domänenperiode ab ($8 \mu\text{m}$, $E = 1,0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, siehe Abb. 3.17b). Auch hier ist damit die Existenz von WILLIAMS-Domänen auszuschließen. Bei $E > 1,6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ändert sich das Muster der Domänen vollständig. Wie in Abb. 3.17c zu erkennen, treten nun äquidistante Streifen innerhalb der Domänen auf, deren Periode mit zunehmender Feldstärke ($E = 2,0$... $3,0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) abnimmt (Abb. 3.17d). Ein weiteres Erhöhen der Feldstärke ($E = 4,3$... $5,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) führt zum Verschwinden der Streifen und zur Ausbildung einer Textur, welche an die Fächertextur einer smektischen Phase erinnert (Abb. 3.17e und f).

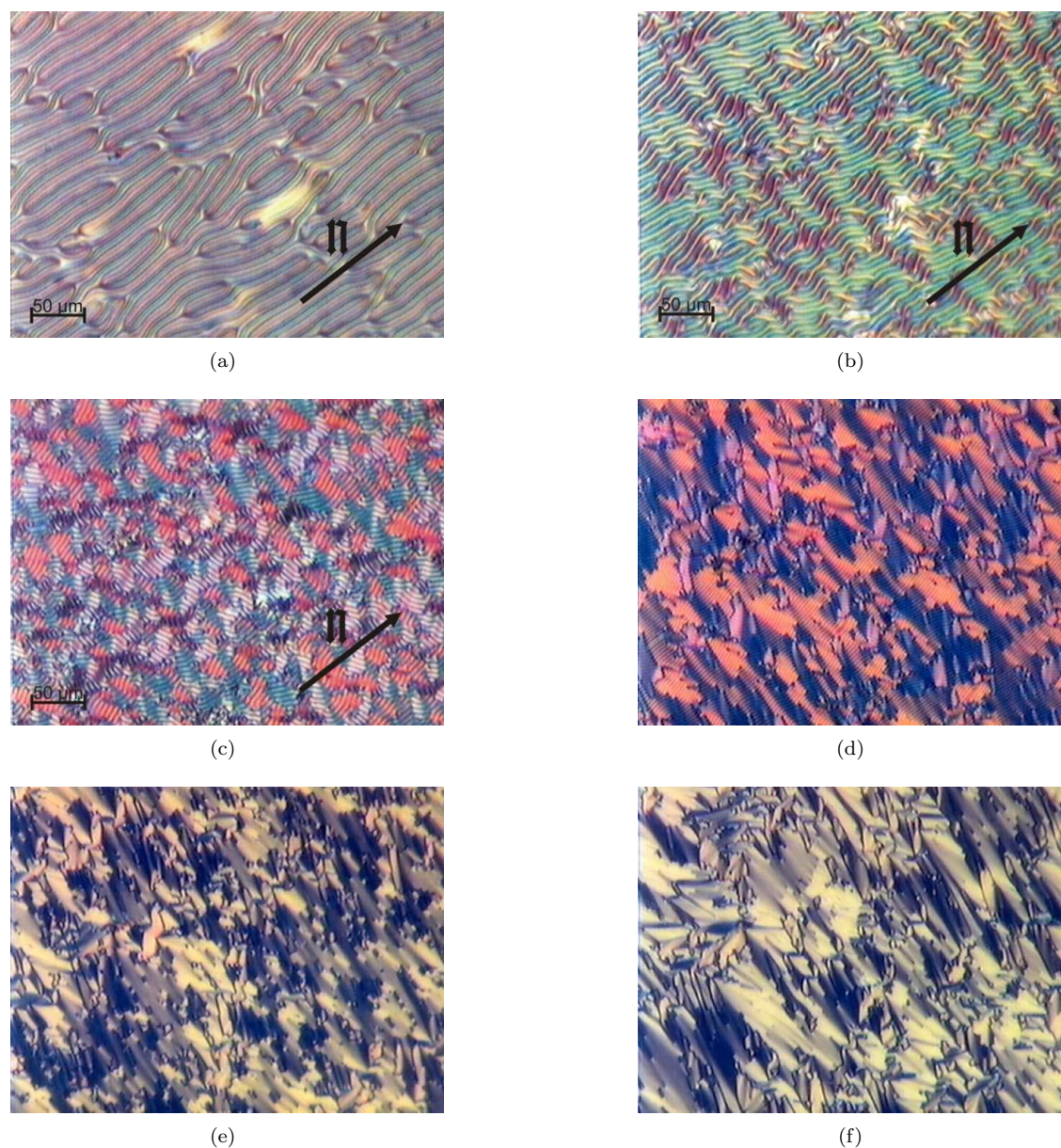


Abbildung 3.17. Texturen der nematischen Phase von Verbindung **4c** (121 °C) unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Gleichspannungsfeldes: $E = 0,7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a), $E = 1,0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b), $E = 1,7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (c), $E = 2,8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (d), $E = 4,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (e) und $E = 5,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (f).

Verbindung **4e** bildet zusätzlich zur nematischen Phase zwei smektische Phasen aus. Die smektische Hochtemperaturphase zeigt eine Textur mit kleinen fächerartigen Domänen, wenn die Bildung durch Abkühlen einer planar orientierten nematischen Phase erfolgt. Beim Abkühlen einer homöotrop orientierten nematischen Phase nimmt diese smektische Phase eine schlierenartige Textur mit irregulären parallelen streifenförmigen Defekten an (Abb. 3.18a). Bemerkenswerterweise treten in der Schlierentextur spontan Domänen entgegengesetzter Händigkeit auf, die durch Verdrehen der gekreuzten Polarisatoren erkennbar sind. Beim Übergang in die smektische Tief-

temperaturphase wandelt sich die Fächertextur in eine unspezifische Textur (*grainy texture*) um, während in der Schlierentextur die irregulären Streifen verschwinden (Abb. 3.18b).

Die Fächertextur der smektischen Hochtemperaturphase kann durch ein elektrisches Feld ($E_{\text{th}} \approx 1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) geschaltet werden. Die Texturen der Schaltzustände sind unabhängig von der Polarität des angelegten Feldes. Die Schwellenfeldstärke steigt beim Übergang in die smektische Tieftemperaturphase deutlich an ($E_{\text{th}} \approx 2,5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) und auch die Art des Schaltens ist verändert. Wie in der smektischen Hochtemperaturphase sind die Texturen der Schaltzustände unabhängig vom Vorzeichen des Feldes, aber im Gegensatz zur smektischen Hochtemperaturphase sind die Texturen der geschalteten und nicht geschalteten Zustände identisch, nur eine kleine Änderung der Doppelbrechung während des Schaltvorgangs ist zu bemerken. In beiden smektischen Phasen entspricht die aufgezeichnete charakteristische Stromantwort einem antiferroelektrischen Grundzustand, der in die ferroelektrischen Zustände geschaltet werden kann. Die Polarisierung der smektischen Hochtemperaturphase ist relativ klein ($P_S \approx 150 \text{ nC cm}^{-2}$), während sie in der Tieftemperaturphase deutlich höhere Werte annimmt ($P_S = 770 \dots 1000 \text{ nC cm}^{-2}$). Aufgrund der elektrooptischen Ergebnisse können beide Phasen als SmCP_A -Phasen bezeichnet werden.

Neben der nematischen Phase werden bei Verbindung **4f** vier smektische Phasen gefunden, die kalorimetrisch unterscheidbar sind. Kühlt man die planar orientierte nematische Phase ab, so erscheint die smektische Hochtemperaturphase mit einer Textur, die kleine fächerartige Domänen aufweist. Bei einer Temperatur von $94 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Zahl der Defekte zu, während die Doppelbrechung abnimmt. Die Phasenübergänge bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ und $68 \text{ }^\circ\text{C}$ sind polarisationsmikroskopisch kaum wahrnehmbar, da sich die paramorphotischen Texturen kontinuierlich ändern. Beim Abkühlen einer homöotrop orientierten nematischen Phase nimmt die smektische Hochtemperaturphase eine Schlierentextur an, welche sich in paramorphotische Schlierentexturen beim weiteren Abkühlen in die smektischen Tieftemperaturphasen umwandelt. Die smektische Hochtemperaturphase zeigt keine Stromantwort, was ein deutliches Zeichen für eine unpolare SmC-Phase ist. Diese SmC-Phase läßt sich bei ausreichend hohen Gleichspannungs- oder Wechselspannungsfeldern ($E = 3 \dots 5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) schalten (FREDERICKSZ-Übergang). Dieses Schalten ist nicht von einer merklichen Texturänderung begleitet, die Domänengrenzen und die Doppelbrechung bleiben unverändert. In allen smektischen Phasen unterhalb der SmC-Phase wurde ein polares Schalten gefunden, aus dem sich ein antiferroelektrischen Grundzustand ableiten läßt. Daher wurden diese Phasen mit abnehmender Temperatur mit SmCP_A , SmCP'_A und SmCP''_A bezeichnet. Das optische Erscheinungsbild des polaren Schaltens ähnelt dem unpolaren Schalten der SmC-Phase. In der SmCP_A - und SmCP'_A -Phase sind die Texturen der Schaltzustände unabhängig vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes. Weiterhin sind die Texturen der Schaltzustände und des feldfreien Ausgangszustandes identisch, wenn die Feldänderung langsam erfolgt. Im Fall der SmCP''_A -Phase wird dieses Verhalten auch bei schnellen Feldänderungen beobachtet. Das polare Schalten erfolgt dabei nicht wie gewöhnlich durch die kollektive Rotation der Moleküle auf dem Neigungskegel, sondern durch die kollektive Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen. Dieser Schaltmechanismus wurde bei SmAP_A -Phasen [15, 53], bei einigen B_1 -Phasen [47] und ebenso bei SmCP-Phasen [54, 55, 56] beobachtet, siehe Abschn. 3.1 und 3.6.

Bis auf die Abwesenheit einer nematischen Phase gleicht das Mesophasenverhalten des Homologen **4g** dem der Verbindung **4f**. Der Übergang von der SmC-Phase in die SmCP_A -Phase bei

einer Temperatur von 99 °C ist durch eine Umwandlung der Schlierentextur in eine Textur mit zusätzlichen Defekten gekennzeichnet. Diese Textur weist irreguläre parallele Streifen auf, welche während des Phasenübergangs in die SmCP'_A -Phase bei 79 °C verschwinden. Interessanterweise ist der Phasenübergang bei 99 °C kalorimetrisch nicht nachweisbar, geht aber einher mit dem Auftreten eines polaren elektrooptischen Schaltens. Das Schalten erfolgt von einem antiferroelektrischen Grundzustand in die ferroelektrischen Schaltzustände, wie es auch für die anderen smektischen Tieftemperaturphasen gefunden wird.

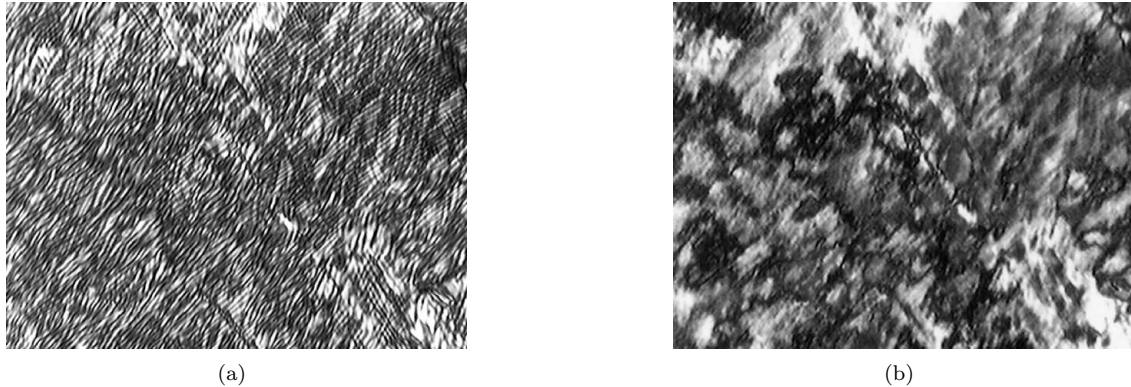


Abbildung 3.18. Optische Texturen der SmCP_A -Phase, 72 °C (a) und der SmCP'_A -Phase, 62 °C (b) von Verbindung **4e**.

3.4.2. Röntgenographische Untersuchungen

Orientierte Proben der in Kapillaren gefüllten Verbindung **4e** wurden durch Abkühlen der isotropen Schmelze in Gegenwart eines magnetischen Feldes erhalten. Die Röntgenaufnahmen der nematischen Phase zeigen hantelförmige Streumaxima im Kleinwinkelbereich und ein diffuses, auf dem Äquator lokalisiertes Maximum der äußeren diffusen Streuung im Weitwinkelbereich (Abb. 3.19a und d). Dies weist auf die Existenz cybotaktischer Gruppen – einer smektischen Packung der Moleküle im Nahordnungsbereich – hin, in denen die Moleküle zur Schichtnormalen geneigt angeordnet sind. Die Aufspaltung der diffusen Maxima vergrößert sich mit abnehmender Temperatur (Abb. 3.19b und e). Am Umwandelungspunkt in die smektische Phase verdichten sich die Maxima zu scharfen Reflexen mit gleicher Periode (Abb. 3.19c und f), welche die Schichtstruktur der Mesophase anzeigen. Aus der Lage der Kleinwinkelreflexe läßt sich der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten bestimmen.

Die Röntgenaufnahmen orientierter Proben des Dodecyloxy-Homologen **4f** konnten wegen einsetzender Kristallisation nur innerhalb der nematischen und zweier smektischer Phasen durchgeführt werden. Der Schichtabstand d nimmt mit fallender Temperatur leicht ab. Die Röntgenaufnahmen der nematischen Phase und smektischen Phasen ähneln denen der Verbindung **4e**. Es werden in der nematischen Phase cybotaktische Gruppen mit einem Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schichtfragmente von $\vartheta = 28^\circ$ gefunden. Der Neigungswinkel bleibt bei der Umwandlung in die smektische Phase unverändert, während er sich beim weiteren Abkühlen mit der Umwandlung in die darunterliegende smektische Phase auf $\vartheta = 35^\circ$ (95 °C) vergrößert.

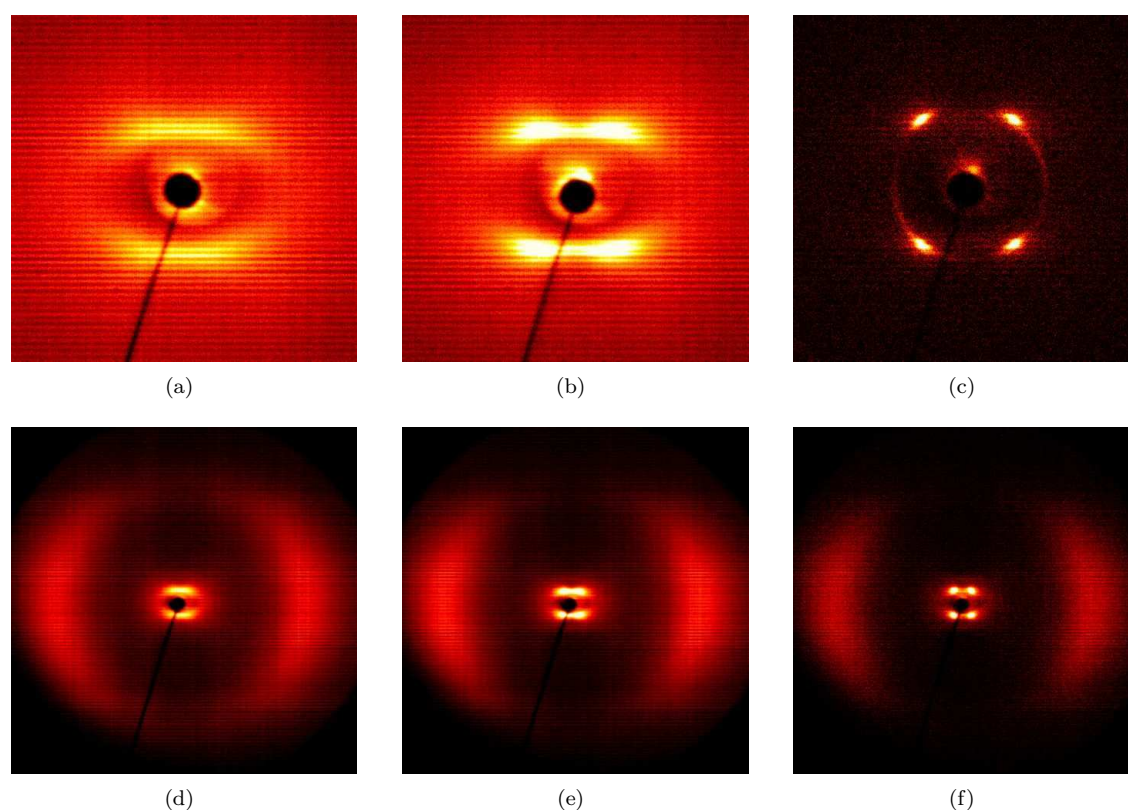


Abbildung 3.19. Röntgenstreuung der Mesophasen von Verbindung **4e**: Kleinwinkelstreuung in der nematischen Phase, 122 °C (a) und 87 °C (b), sowie in der SmCP_A-Phase, 76 °C (c); Weitwinkelstreuung in der nematischen Phase, 122 °C (d) und 87 °C (e), sowie in der SmCP_A-Phase, 76 °C (f).

3.4.3. Diskussion

Es ist bekannt, daß gebogene Fünfring-Mesogene, die vom 4-Cyanoresorcin abgeleitet sind und Azomethin-Verknüpfungsgruppen besitzen, in der Lage sind, sowohl konventionelle smektische Phasen (SmA, SmC), nematische Phasen als auch SmCP_A-Phasen auszubilden [57]. Die Ursache dieses Verhaltens ist der relativ große Öffnungswinkel der gebogenen Moleküle, welcher beim Abkühlen kleiner wird. Ein entsprechendes Verhalten kann für die hier diskutierten Verbindungen als Begründung des Mesophasenverhaltens herangezogen werden.

In Übereinstimmung mit der Literatur [57, 58] bilden die Homologen mit kürzeren terminalen Alkylketten bevorzugt nematische Phasen, was eher für kalamitische Verbindungen typisch ist, während die Tendenz, „Bananen“-Phasen auszubilden, bei Homologen mit längeren terminalen Alkylketten stärker ausgeprägt ist.

Ein besonders hervorzuhebendes experimentelles Ergebnis ist der ungewöhnliche Mechanismus des polaren Schaltens in den SmCP_A-Phasen der untersuchten Verbindungen. Das Schalten erfolgt zwischen dem antiferroelektrischen Grundzustand und den ferroelektrischen Schaltzuständen vorzugsweise durch eine kollektive Rotation der Moleküle um ihre Längsachse. Dieser Schaltmechanismus ist bisher nur für wenige Verbindungen beschrieben (Abschn. 3.1 und 3.6, [54, 55, 56]).

3.5. 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] – Feldinduzierte Bildung der SmCP_F-Phase oberhalb der Klärtemperatur⁵

Das Phasenverhalten von 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **5a** ist Tab. 3.6 zu entnehmen. Die Verbindung **5a** ist, wie die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Verbindungen, ein gebogenes Fünfring-Mesogen mit Ester-Verknüpfungsgruppen. Sie weist eine Fluor-Substitution in 5-Position am mittleren Ring auf und besitzt laterale Dodecyloxy-Gruppen (Abb. 3.20).

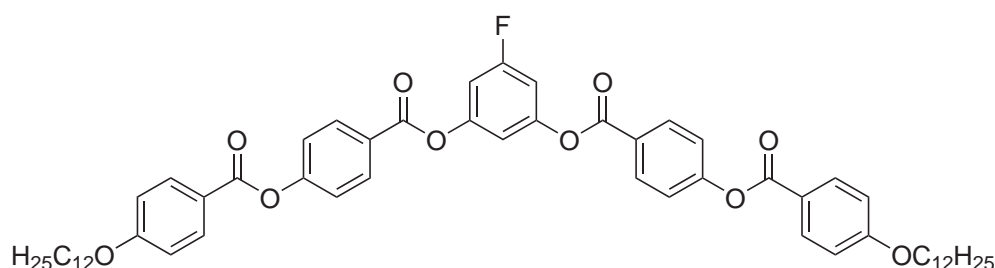


Abbildung 3.20. Strukturformel der Verbindung **5a**.

Tabelle 3.6. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	I
5a	12	•	(• 117)	(• 111) •
			59,2	21,7

3.5.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen

Die Verbindung **5a** weist eine monotrope SmCP_A-Phase auf. Diese erscheint beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit als unspezifische Textur mit einzelnen kleinen fächerartigen Domänen. Durch Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes kann diese unspezifische Textur in eine Fächertextur geschaltet werden. Nach dem Entfernen des Feldes wird eine unspezifische Textur erhalten, die zwischen gekreuzten Polarisatoren nahezu schwarz ist. Durch Verdrehen der Polarisatoren lassen sich chirale Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit beobachten (Abb. 3.21).

⁵ WEISSFLOG, W.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.: Field-induced formation of the polar SmCP phase above the SmCP-isotropic transition, In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 630–633.



Abbildung 3.21. Texturen mit Domänen entgegengesetzter Händigkeit in der SmCP_A -Phase von Verbindung **5a** ($T = 107 \text{ }^\circ\text{C}$). Ein Polarisator wurde um $+10^\circ$ (a) und -10° (b) aus der gekreuzten Stellung gedreht.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß solche chiralen Domänen innerhalb der SmCP -Phase beim Abkühlen der isotropen Schmelze [59, 60] oder beim Anlegen eines Gleichstromfeldes auftreten können [41, 42]. Die Stromantwortkurve der SmCP -Phase zeigt zwei Peaks je Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung (Abb. 3.22). Dies ist charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand (SmCP_A), der in den ferroelektrischen Zustand (SmCP_F) geschaltet wird. Aus der Stromantwort wurde die spontane Polarisation mit $P_S = 870 \text{ nC cm}^{-2}$ bestimmt. Diese experimentellen Befunde erbringen den Nachweis, daß es sich bei der vorliegenden smektischen Phase um eine antiferroelektrische SmCP -Phase handelt (SmCP_A).

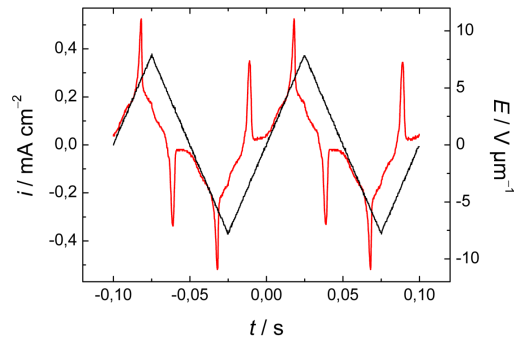


Abbildung 3.22. Stromantwort der SmCP_A -Phase von Verbindung **5a** ($T = 107 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $P_S = 870 \text{ nC cm}^{-2}$).

Wird die isotrope Schmelze in Gegenwart eines Gleichstromfeldes von $E = 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ langsam abgekühlt, bildet die SmCP_A -Phase zirkuläre Domänen aus, in welchen die smektischen Schichten kreisförmig angeordnet sind. Die Auslöschungskreuze der zirkulären Domänen stimmen nicht mit der Stellung der gekreuzten Polarisatoren überein. Der Winkel zwischen der Auslöschungsrichtung und der Polarisatorrichtung beträgt ungefähr 45° (Abb. 3.23a), welcher dem Neigungswinkel der SmCP_A -Phase entspricht. Nach dem Abschalten des Feldes wird die Textur dunkel, aber gleich-

zeitig rotieren die Auslöschungskreuze in die Position parallel zu den gekreuzten Polarisatoren (Abb. 3.23b), was eine Alternation der Neigungswinkel der Moleküle im Grundzustand anzeigt. Eine antikline Anordnung mit einem Neigungswinkel von $\vartheta \approx 45^\circ$ kann die geringe Doppelbrechung erklären. Dieses Verhalten wurde zuerst von FODOR-CSORBA *et al.* beschrieben [43].

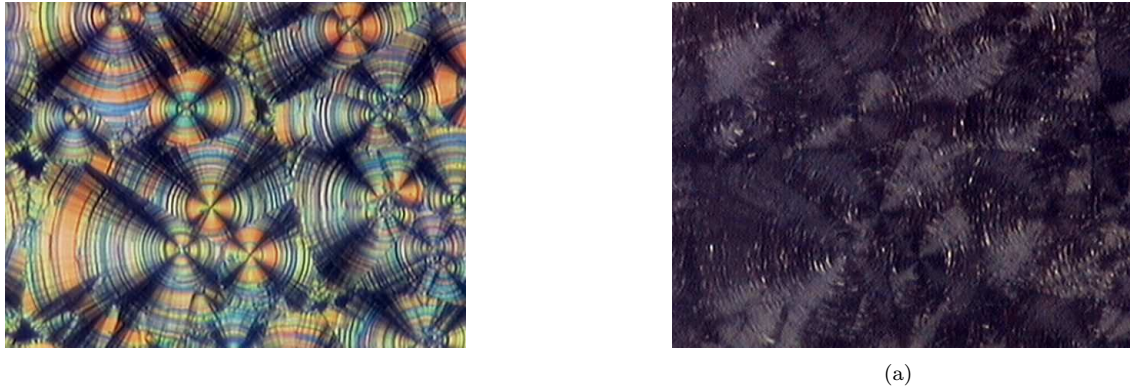


Abbildung 3.23. Texturen der SmCP_A-Phase von Verbindung **5a** ($T = 108^\circ\text{C}$): Doppelbrechende Textur mit zirkularen Domänen erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines elektrischen Feldes von $E = \pm 8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und schwach doppelbrechende Textur mit zirkularen Domänen nach dem Abschalten des elektrischen Feldes (b).

Während der elektrooptischen Untersuchungen wurde im isotropen Zustand ein ungewöhnliches Verhalten beobachtet. Oberhalb der Umwandlungstemperatur SmCP_A/isotrop (111°C) erzeugt ein starkes elektrisches Feld doppelbrechende Keime innerhalb der isotropen Phase, welche beim weiteren Erhöhen der Feldstärke zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen. Die Abb. 3.24 zeigt das feldinduzierte Wachstum der flüssig-kristallinen Keime innerhalb der isotropen Flüssigkeit oberhalb der Klärtemperatur. Beim Abschalten des Feldes bildet sich augenblicklich die isotrope Phase zurück. Dieses Verhalten ist überraschend, da das Anlegen starker elektrischer Felder gewöhnlich zu einer elektrischen Aufheizung der Probe und daher zu einer scheinbaren Erniedrigung des Klärpunktes führt. In dem vorgestellten Fall beobachten wir aber eine Stabilisierung der Mesophase, d. h. eine Erhöhung der Klärtemperatur. Die Schwellenfeldstärke, bei welcher die ersten Keime entstehen, steigt mit der Temperatur an.

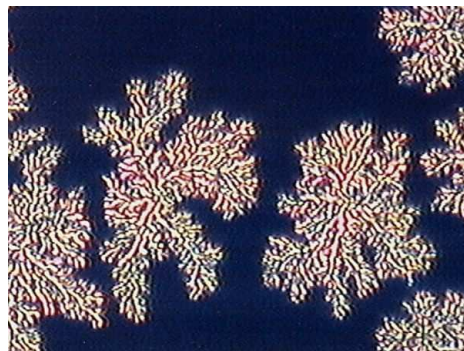


Abbildung 3.24. Feldinduziertes Wachstum flüssigkristalliner Keime innerhalb der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **5a** 2 K oberhalb der Klärtemperatur ($E = 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $T = 113^\circ\text{C}$)

In Abb. 3.25 wird deutlich, daß $T - T_{cl}$ (T_{cl} : Klärtemperatur) mit steigender Schwellenfeldstärke (im experimentell zugänglichen Bereich von $E = 0 \dots 43 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) oberhalb einer kritischen Feldstärke ($E_{kr} = 15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) nahezu linear ansteigt. Es ist bemerkenswert, daß die feldinduzierte Keimbildung bis 9 K oberhalb der Klärtemperatur beobachtet werden kann. Die Spannung, bei der sich die isotrope Flüssigkeit vollständig in die SmCP_A -Phase umgewandelt hat, ist etwas höher. Auch zwischen dieser Sättigungsfeldstärke und $T - T_{cl}$ besteht ein nahezu linearer Zusammenhang.

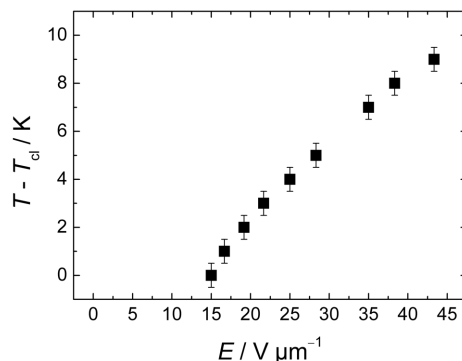


Abbildung 3.25. Abhängigkeit der Klärpunktserhöhung $T - T_{cl}$ von der Feldstärke E (Verbindung **5a**).

3.5.2. Röntgenographische Untersuchungen

Der Nachweis einer einfachen Schichtstruktur der Mesophase von Verbindung **5a** erfolgte röntgenographisch. Die Röntgenaufnahme zeigt einen starken Reflex im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich. Dies ist charakteristisch für eine smektische Schichtstruktur mit flüssigkeitsartigem Verhalten innerhalb der smektischen Schichten. Unter der Voraussetzung, daß der Öffnungswinkel des Moleküls $\alpha = 120^\circ$ beträgt, läßt sich der Neigungswinkel mit $\cos \vartheta = \frac{d}{L_{120^\circ}}$ zu $\vartheta \approx 46^\circ$ bestimmen (siehe Tab. 3.7).

Tabelle 3.7. Moleküllänge L_{120° unter der Annahme eines Öffnungswinkels von $\alpha = 120^\circ$, Schichtabstand d und der berechnete Neigungswinkel ϑ der Moleküle.

Nr.	n	$T / ^\circ\text{C}$	$L_{120^\circ} / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$\vartheta / ^\circ$
5a	12	110	51	35,5	46
		100		35,2	46

3.5.3. Diskussion

Die Erhöhung der Klärtemperatur flüssigkristalliner Verbindungen wurde erstmals von HELFRICH [61] experimentell untersucht und theoretisch gedeutet. Er fand für die nematische Phase einer terminal-polaren calamitischen Verbindung, die eine relativ hohe dielektrische Anisotropie

aufweist, eine Klärpunkterhöhung von $\Delta T \approx 1$ K. Mit Hilfe der thermodynamische Gleichgewichtsbedingung leitete er folgende Beziehung für die Temperaturverschiebung $\Delta T = T - T_{\text{cl}}$ ab:

$$\Delta T = \frac{T_{\text{cl}}}{\Delta h_{\text{S}}} \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_0}{\rho} E^2, \quad (3.1)$$

T_{cl} : Klärtemperatur; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$: dielektrische Konstanten der im Gleichgewicht befindlichen Phasen; Δh_{S} : Phasenumwandlungsenthalpie; E : die Feldstärke.

Die an Verbindung **5a** beobachtete ungewöhnlich starke Klärpunktsverschiebung von $\Delta T \approx 9$ K kann nicht allein durch einen relativ großen Wert der Differenz $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ erklärt werden, wobei ε_1 die Dielektrizitätskonstante der Mesophase und ε_2 die dielektrische Konstante der isotropen Flüssigkeit darstellt. Deshalb wird bei der Ableitung einer erweiterten Beziehung für ΔT für die freie GIBBS-Energie Δg auch der durch die Polarisation P_{S} der SmCP_A -Phase bedingte Term ($P_{\text{S}}E$) berücksichtigt.

$$\Delta g = -\frac{\Delta h_{\text{S}}}{T_{\text{cl}}} \Delta T + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2}{\rho} + \frac{P_{\text{S}}E}{\rho} = 0 \quad (3.2)$$

und erhalten somit für die Temperaturverschiebung ΔT unter Einführung der kritischen Feldstärke E_{kr} :

$$\Delta T = T - T_{\text{cl}} = \frac{T_{\text{cl}}}{\Delta h_{\text{S}}\rho} \left\{ \varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(E - E_{\text{kr}})^2 + P_{\text{S}}(E - E_{\text{kr}}) \right\}. \quad (3.3)$$

Das Einsetzen der experimentell bestimmten Werte für Verbindung **5a**:

$$\begin{aligned} T_{\text{cl}} &= & 384 & \text{K} \\ \Delta h_{\text{S}} &= & 23 & \text{J g}^{-1} \\ P_{\text{S}} &= & 870 & \text{nC cm}^{-2} \\ E &= & 43 & \text{V } \mu\text{m}^{-1} \\ E_{\text{kr}} &= & 15 & \text{V } \mu\text{m}^{-1} \\ \rho &\approx & 1 & \text{g cm}^{-3} \quad (*) \\ \varepsilon_0 &= & 8,854 \cdot 10^{-12} & \text{As V}^{-1}\text{m}^{-1} \\ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) &\approx & 25 & \quad (*) \\ & & & (*) \text{ Werte geschätzt.} \end{aligned}$$

ergibt eine Verschiebung der Klärtemperatur von $\Delta T \approx 7$ K.

Nach Gleichung 3.3 ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen ΔT und E zu erwarten, da der Term $P_{\text{S}}(E - E_{\text{kr}})$ im hier untersuchten Fall einen deutlich größeren Beitrag als der quadratische Term $\varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(E - E_{\text{kr}})^2$ leistet. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden. Wie die Gegenüberstellung der Meßwerte mit den nach Gleichung 3.3 errechneten Werten in Abb. 3.26 zeigt, beschreibt das Modell den Zusammenhang zwischen der Feldstärke $E - E_{\text{kr}}$ und der Klärpunktsverschiebung mit guter Näherung.

Der ungewöhnlich starke Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Klärtemperatur von gebogenen Verbindungen hängt offenbar damit zusammen, daß bereits in der isotropen Flüssigkeit ferroelektrische Cluster im Nahordnungsbereich existieren, die durch das elektrische Feld ausgerichtet werden. Die Existenz ferroelektrischer Cluster in der isotropen Phase wurde durch dielektrische Messungen

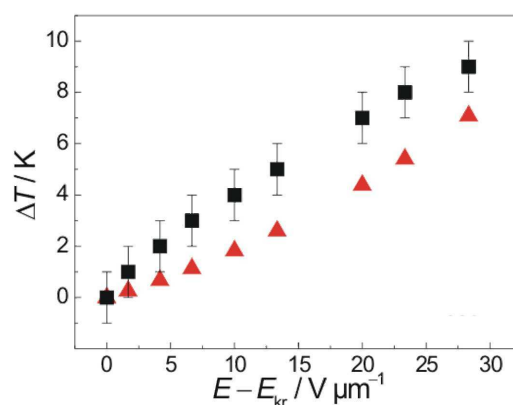


Abbildung 3.26. Abhängigkeit der Klärpunktserhöhung ΔT von der Feldstärke $E - E_{kr}$ (Verbindung **5a**): Gegenüberstellung der experimentellen Werte (■) und der nach Gleichung 3.3 berechneten Werte (▲).

nachgewiesen. Diese machen sich durch einen starken Anstieg der Dielektrizitätskonstante beim Annähern an die Umwandlung isotrop→SmCP_A bemerkbar [62].

3.6. 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] – Die Abhängigkeit des Schaltmechanismus in der SmCP_A-Phase von der Temperatur⁶

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind Glieder der homologen Reihe von 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoaten] **6** (Abb. 3.27. Ihr Phasenverhalten ist in Tab. 3.8 zusammengefasst.

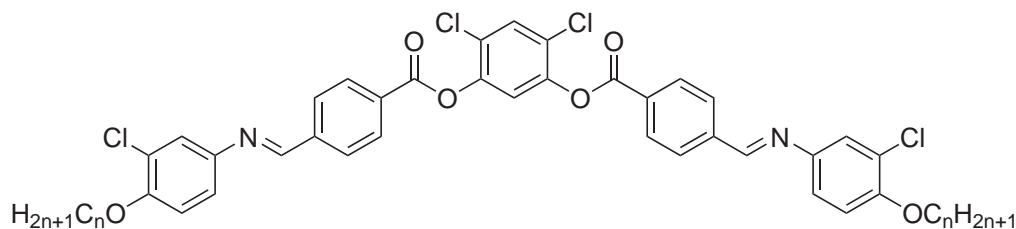


Abbildung 3.27. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **6a**...**6g**.

⁶ WEISSFLOG, W.; DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.; GRANDE, S.: Field-induced inversion of chirality in SmCP_A phases of new achiral bent-core mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), 939–946.

Tabelle 3.8. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	SmCP	SmC	SmA	N	I	
6a	5	•	128 29,7	—	—	—	• 114) 0,8	•
6b	6	•	114 39,6	—	—	—	• 113) 0,7	•
6c	7	•	115 25,9	—	(• 68 1,0	—	• 111) 0,9	•
6d	8	•	117 65,9	(• 71 0,5	• 91 <i>n.d.</i>	• 104 0,2	• 109) 1,3	•
6e	9	•	101 35,0	(• 75) 0,5	• 105 <i>n.d.</i>	• 112 3,2	—	•
6f	10	•	103 35,1	(• 74) 0,4	• 112 <i>n.d.</i>	• 118 4,7	—	•
6g	12		106 35,8	(• 73) 0,4	• 121 <i>n.d.</i>	• 122 5,1	—	•

3.6.1. Polarisationsmikroskopie, röntgenographische und elektrooptische Untersuchungen

Wie in Tabelle 3.8 zusammengefaßt, bilden die Homologen mit kurzen terminalen Alkylketten (**6a**, **6b**) ausschließlich eine monotrope nematische Phase, welche durch ihre charakteristischen Texturen identifiziert werden kann. Verbindung **6c** weist zusätzlich eine monotrope SmC-Phase auf.

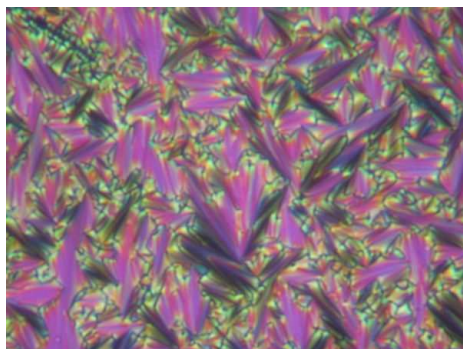
Das Octyloxy-Homologe **6d**, welches bereits von KRESSE *et al.* [63] beschrieben wurde, zeigt außer einer nematischen Phase drei smektische Phasen. Die Hochtemperaturphasen können aufgrund ihrer Texturen als SmA und SmC bezeichnet werden. Die SmA-Phase bildet eine Fächertextur und homöotrope Textur aus, während die SmC-Phase eine durchbrochene Fächertextur oder eine Schlierentextur zeigt. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase wandelt sich die durchbrochene Fächertextur in eine unspezifische Textur (*grainy texture*) um, während die Schlierentextur nahezu unverändert bleibt. Der polare Charakter der Tieftemperaturphase wurde durch elektrooptische Untersuchungen geprüft, welche einen antiferroelektrischen Grundzustand anzeigen. Aus dielektrischen Messungen folgt, daß auch in der SmC-Phase eine positive Dipol-Dipol-Korrelation im Nahordnungsbereich besteht, die mit steigender Temperatur kleiner wird.

Die Texturuntersuchungen, die röntgenographischen und elektrooptischen Messungen zeigen, daß die langkettigen Mitglieder **6e**...**6g** der homologen Reihe wie Verbindung **6d** eine smektische Trimorphie SmA—SmC—SmCP aufweisen. Die smektische Hochtemperaturphase, welche für Verbindung **6g** nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall existiert, kann durch die charakteristische Fächertextur (Abb. 3.28) und die homöotrope Textur als SmA-Phase identifiziert werden. Der Übergang von der SmA-Phase in die SmC-Phase ist kalorimetrisch nicht nachzuweisen, was auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hinweist. Dieser Phasenübergang ist aber von einer deutlichen Änderung der optischen Texturen begleitet. Während des Übergangs geht die glatte Fächertextur in eine durchbrochene Fächertextur (Abb. 3.28) über und die homöotrope Textur weicht einer Schlierentextur.

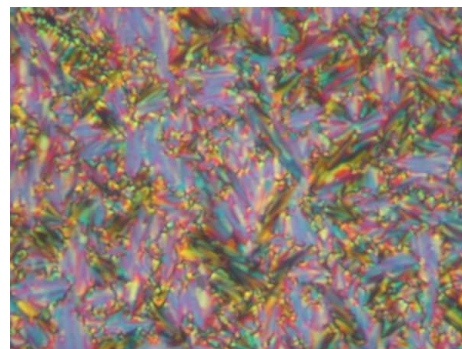
Tabelle 3.9. Schichtabstand d , Moleküllänge L_{gestr} in der gestreckten Form, Länge der terminalen Alkyloxy-Ketten L_{Kette} und der Neigungswinkel ϑ der Moleküle in der SmC-Phase.

Nr.	n	d_{SmA}	d_{SmC}	L_{gestr}	L_{Kette}	ϑ
6d	8	45,5	44,6	52	11,2	11
6e	9	45,5	44,2	56,6	12,6	14
6f	10	46	45,5	58	14,1	8
6g	12	*	45,3	62,8	16,8	*

*Wegen des schmalen Existenzbereichs der SmA-Phase nicht bestimmt.



(a)



(b)

Abbildung 3.28. Optische Texturen von Verbindung **6f**: Glatte Fächertextur der SmA-Phase (a) und durchbrochene Fächertextur der SmC-Phase (b).

Die Röntgenbeugungsdiagramme, welche an unorientierten Proben aufgenommen wurden, zeigen für alle Phasen kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich. Der Schichtabstand d ist in der SmA-Phase deutlich kleiner als die Länge L_{gestr} eines gestreckten Moleküls (Tab. 3.9). Die Annahme eines nahezu gestreckten Moleküls folgt aus NMR-Untersuchungen, deren Ergebnisse besagen, daß der Öffnungswinkel des Moleküls in der SmA-Phase $\alpha \approx 170^\circ$ beträgt und beim Übergang in die SmC-Phase nur wenig auf $\alpha \approx 160^\circ$ verkleinert. Der Schichtabstand nimmt beim Übergang in die zweiachsigen smektischen Phasen leicht ab. Aus den Schichtabständen der SmA-Phase und der SmC-Phase kann der Neigungswinkel der Moleküle nach $\cos\vartheta = \frac{d_{\text{SmA}}}{d_{\text{SmC}}}$ abgeschätzt werden (Tab. 3.9).

Zwischen den Werten von d und L_{gestr} besteht ein Differenz, die ungefähr der Länge der zugehörigen terminalen Alkyloxy-Gruppe L_{Kette} entspricht. Dies deutet auf das Vorliegen einer interkalierten Schichtstruktur hin, wie sie auch für andere gebogene 4,6-Dichlorresorcinderivate gefunden wurde [58]. Es ist anzunehmen, daß die Interkalation auch in der SmC-Phase und der SmCP-Phase vorliegt.

Eine Probe der Verbindung **6d**, in eine Glaskapillare präpariert, konnte beim langsamen Abkühlen der isotropen Schmelze in die nematische Phase in Gegenwart eines starken magnetischen Feldes orientiert werden. Die Röntgenaufnahme der nematischen Phase zeigt im Kleinwinkelbereich die typische sichelförmige diffuse Streuung auf dem Meridian und senkrecht dazu im Weitwinkelbereich die äußere diffuse, auf dem Äquator lokalisierte Streuung (Abb. 3.29a). Während des Phasenübergangs in die SmA-Phase wird die Kleinwinkelstreuung schärfer und punktförmige Schicht-

reflexe und deren zweite Ordnung erscheinen (Abb. 3.29b). Die äußere diffuse Streuung bleibt unverändert. Beim weiteren Abkühlen der Probe in die SmC-Phase wird die dritte Ordnung des Schichtreflexes sichtbar, während sich die äußere diffuse Streuung bei diesem Übergang nur wenig ändert (Abb. 3.29c). Eine genauere Analyse zeigt, daß die äußere diffuse Streuung aufgespalten ist und die Maxima außerhalb des Äquators liegen, woraus sich der Neigungswinkel der Moleküle bestimmen läßt ($\vartheta \approx 15^\circ$). Eine röntgenographische Untersuchung der Tieftemperaturphase war wegen einsetzender Kristallisation unmöglich, obwohl sich Substanzproben bei den elektrooptischen Messungen bis auf ca. 40...50 °C unterkühlen ließen, so daß diese Phase nur auf der Basis ihres elektrooptischen Verhaltens zugeordnet werden konnte.

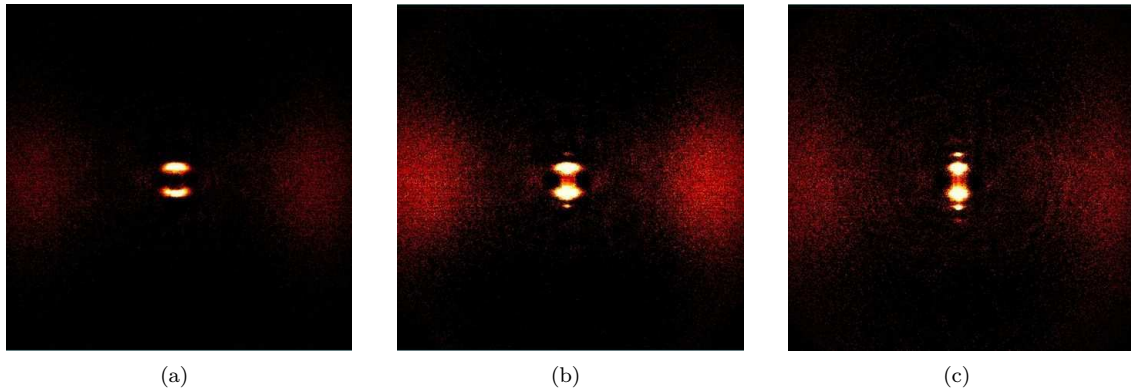


Abbildung 3.29. Weitwinkelstreuung der Verbindung **6d**: in der nematischen Phase (a), in der SmA-Phase (b) und in der SmC-Phase (c).

Die während der elektrooptischen Experimente erhaltenen Stromantwortkurven (Abb. 3.30) sind charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand der Phase. Somit kann die Tieftemperaturphase als SmCP_A-Phase bezeichnet werden. Die spontane Polarisation der SmCP_A-Phase der untersuchten Verbindungen erreicht Werte von $P_S = 280...450 \text{ nC cm}^{-2}$.

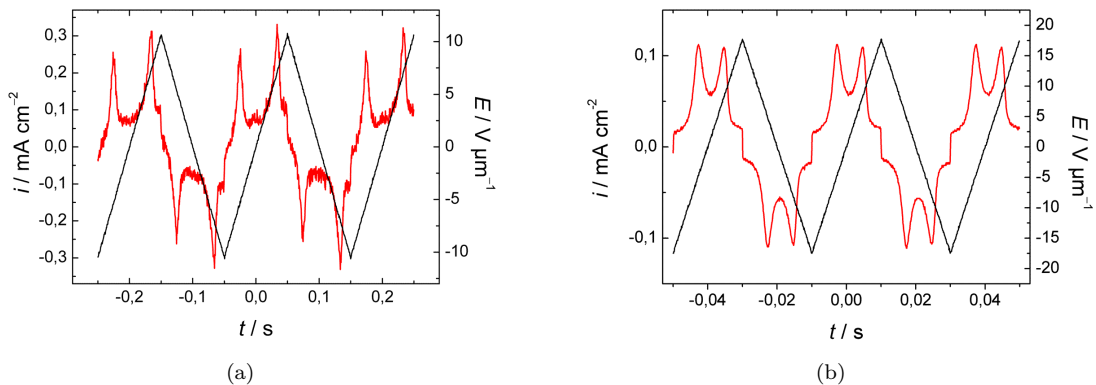


Abbildung 3.30. Stromantwort der SmCP_A-Phase von Verbindung **6d** ($T = 68 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 5 \text{ Hz}$, $P_S = 280 \text{ nC cm}^{-2}$) und von Verbindung **6f** ($T = 72 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 18 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $P_S = 350 \text{ nC cm}^{-2}$).

3.6.2. Untersuchung des Schaltmechanismus am Beispiel der Verbindung **6f**

Wie im Abschnitt 3.6.1 gezeigt wurde, weist die polare SmC-Phase einen antiferroelektrischen Grundzustand auf. Aber im Fall der Verbindungen **6e**.. **6g** ist das polare Schalten der SmCP_A-Phase durch ein ungewöhnliches Verhalten gekennzeichnet, welches am Beispiel der Verbindung **6f** diskutiert werden soll. Wird ein elektrisches Feld in der SmCP_A-Phase angelegt, sind die Texturen der geschalteten Zustände und des Grundzustandes identisch. Das heißt, weder die Doppelbrechung noch die Extinktionsrichtung ändern sich während des Schaltprozesses. Dieser Effekt ist für entgegengesetzte Vorzeichen des angelegten Feldes identisch. Während des Schaltens ist in den meisten Fällen zwischenzeitlich eine minimale Änderung der Doppelbrechung sichtbar, die von der Geschwindigkeit der Feldstärke- und Temperaturänderung abhängt. Je schneller die Feldstärkeänderung erfolgt, desto kürzer ist das Auftreten des Zwischenzustandes. Wird beispielsweise das angelegte Feld des geschalteten Zustandes sehr schnell entfernt, benötigt die Relaxation in den Grundzustand einige Zeit. Die Relaxationszeit wird mit abnehmender Temperatur größer. Beträgt die Relaxationszeit bei einer Temperatur von 80 °C weniger als 1 s, so vergrößert sich die Relaxationszeit auf 10 s bei 70 °C. Unterhalb von 65 °C ändert sich das elektrooptische Verhalten drastisch. Die Texturen der Schaltzustände unterscheiden sich deutlich für entgegengesetzte Vorzeichen des angelegten Feldes. Ebenso ist der Grundzustand von dem oberhalb von 65 °C beobachteten verschieden. Während des Schaltens rotiert die Auslöschungsrichtung um $\pm 20^\circ$ in Abhängigkeit von der Polarität des Feldes, was mit einem Neigungswinkel von $\alpha \approx 20^\circ$ korrespondiert. Dieser Wert stimmt gut mit dem röntgenographisch erhaltenen Wert überein. Dies ist verständlich, wenn man einen antiklinen antiferroelektrischen Grundzustand annimmt, welcher durch eine Rotation auf dem Neigungskegel in den synklinen ferroelektrischen Zustand und umgekehrt geschaltet wird (SmC_AP_A \leftrightarrow SmC_SP_F). Innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls sind die feldinduzierten Texturänderungen sehr kompliziert (65 ± 2 °C), was auf die Koexistenz zweier Mechanismen hinweist.

Es stellte sich die Frage, warum die optischen Texturen oberhalb von 65 °C während des Schaltprozesses unverändert bleiben, obwohl die makroskopische Polarisierung durch das angelegte Feld ihr Vorzeichen ändert. Um einen tieferen Einblick in den Charakter dieses ungewöhnlichen Schaltverhaltens zu erhalten, wurde an Verbindung **6f** folgendes Experiment durchgeführt:

1. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes von $-15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 60 °C erscheint eine Textur mit hellen und dunklen Bereichen, welche Domänen entgegengesetzter Händigkeit entsprechen (Abb. 3.31a).
2. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes von $+15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 60 °C erscheint eine Textur mit komplementären chiralen Domänen (Abb. 3.31b).
3. In Gegenwart eines elektrischen Feldes von $+15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ wird die Probe auf 72 °C erwärmt (Abb. 3.31c). Bei Umkehr der Polarität des elektrischen Feldes bleibt die Textur unverändert (Abb. 3.31d).
4. Wird die Probe in Gegenwart eines elektrischen Feldes von $-15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ wieder auf 60 °C abgekühlt, so erhält man eine Textur, welche die gleiche ist, wie sie am Beginn für ein Feld entgegengesetzten Vorzeichens beobachtet wurde ($+15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, Abb. 3.31b).

Das heißt, bei 72 °C verursacht die Umkehr der Polarität des elektrischen Feldes von $-15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ auf $+15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ eine Rotation der Moleküle von 180° um die Moleküllängsachse und damit ebenso eine Rotation der polaren Achse um 180° . Dieser experimentelle Befund zeigt, daß das polare Schalten oberhalb von 65 °C auf der kollektiven Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen basiert. Deshalb sind die Texturen des Grundzustandes und der geschalteten Zustände identisch und auch die Inversion der Polarität des elektrischen Feldes führt nicht zu einer Texturänderung. Damit ist ebenfalls verständlich, warum im letzten Schritt des Experimentes bei identischer Polarität des elektrischen Feldes eine Textur erhalten wird, die komplementär zur Ausgangstextur ist.

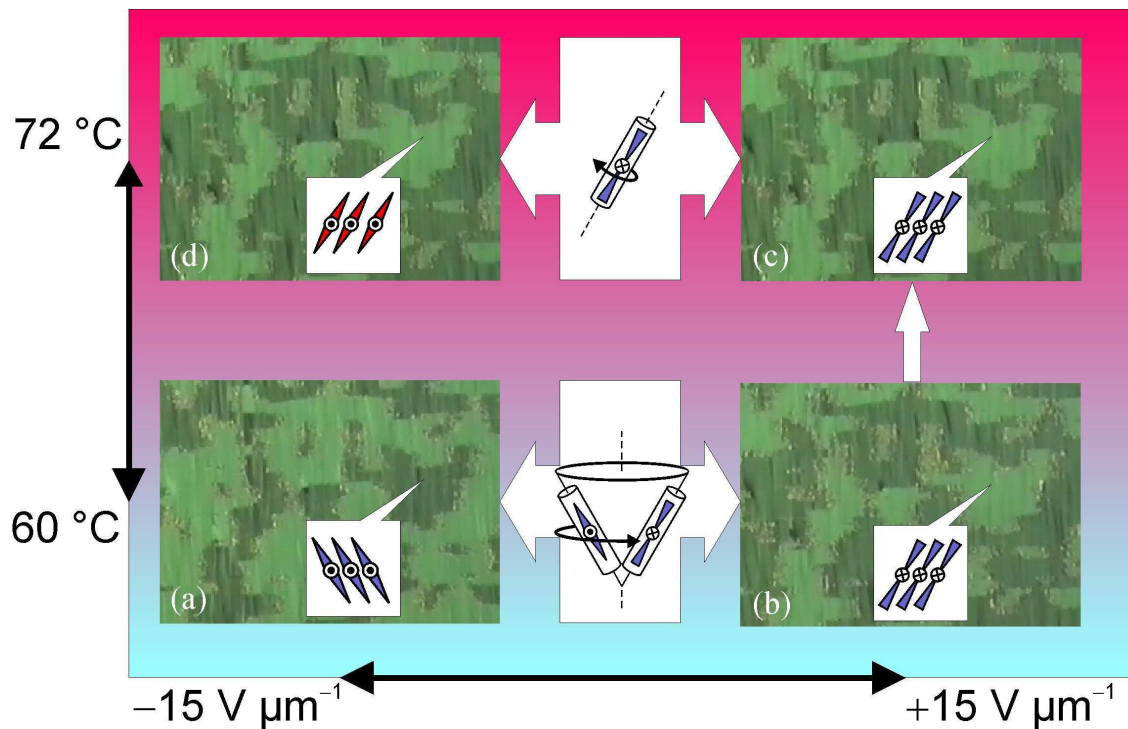


Abbildung 3.31. Elektrooptische Antwort in der SmCP_A -Phase von Verbindung **6f**: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schaltmechanismus. Die feldinduzierten Texturen wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet. In den dunklen Domänen ist der Direktor parallel zu einem Polarisator, in den hellen Domänen ist der Direktor um den doppelten Neigungswinkel (2θ) verschoben. Es wird *book-shelf* Anordnung vorausgesetzt, wobei die smektischen Schichten senkrecht zur Papierebene angeordnet sind. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

In gewisser Hinsicht zeigt die SmC-Phase ebenfalls ein ungewöhnliches elektrooptisches Verhalten. Ausgehend von einer planar orientierten SmA-Phase mit gleichförmiger Direktorausrichtung parallel zu den Glasoberflächen der elektrooptischen Zelle, nimmt die SmC-Phase eine Textur mit kleinen Domänen an, welche die gleiche Farbe aufweisen. Wenn aber ein Polarisator (oder die Probe) um einen kleinen Winkel gedreht wird, können zwei Domänenarten (hell und dunkel) unterschieden werden. Die Bestimmung der Extinktionsrichtung zeigt, daß in diesen Domänen der Direktor um einen definierten Winkel im Vergleich zur Richtung des Direktors der SmA-Phase verschoben ist; dieser Winkel korrespondiert mit dem Neigungswinkel ϑ (*book-shelf* Anordnung vorausgesetzt), welcher für Verbindung **6f** 5° bei 110°C und 20° bei 75°C beträgt. Durch Anle-

gen eines ausreichend starken elektrischen Feldes ($E = 1,5 \dots 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) wachsen die Domänen der SmC-Phase zu größeren zusammen, dabei ändert sich die Richtung des Direktors in den komplementären Domänen nicht. Beim Anlegen eines Gleich- oder Wechselfeldes ist zwar das Schalten durch eine Bewegung an den Domänengrenzen deutlich erkennbar, jedoch findet dabei keine merkliche Texturänderung statt.

3.6.3. Diskussion

Es existieren homologe Reihen gebogener Mesogene, deren Vertreter ausschließlich typische „Bananen“-Phasen wie SmCP, B₁, B₆ oder B₇ ausbilden [12, 27, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Weiterhin gibt es andere homologe Reihen deren kurzkettige Vertreter nematische oder konventionelle smektische Phasen (SmA, SmC) aufweisen, während die langkettigen Vertreter sowohl nematische und konventionelle smektische Phasen als auch „Bananen“-Phasen ausbilden. Für die nachgewiesenen Phasensequenzen seien folgende Beispiele genannt: N—SmCP_A [70, Abschn. 3.4], SmA—SmCP_A [57, 58, 70], SmA—SmC—SmCP_A [57, 58], N—SmA—SmC—SmCP_A [57], SmA—SmAP_A [15, 53]. NMR-Messungen zeigen, daß in diesen Verbindungen die Öffnungswinkel der gebogenen Mesogene mit 140...160° deutlich größer sind als die erwarteten 120° [57, 58, 70]. Dieser erweiterte Öffnungswinkel und dessen Verringerung bei abnehmender Temperatur ist offensichtlich eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten einer Polymorphie mit nematischen, konventionellen smektischen und „Bananen“-Phasen. Gebogene Fünfring-Mesogene zeigen eine signifikante Aufweitung des Öffnungswinkels, wenn der zentrale Ring durch eine Cyanogruppe in 4-Position [57] oder durch zwei Chloratome in 4,6-Position [58] substituiert ist. Die hier untersuchten Verbindungen sind Derivate des 4,6-Dichloro-Resorcins. Deshalb ist auch in diesem Fall ein deutlich vergrößerter Öffnungswinkel zu erwarten. Dies wurde durch NMR-Untersuchungen an den Mesophasen von Verbindung **10** nachgewiesen, so ist der Öffnungswinkel der Moleküle dieser Verbindung in der SmA-Phase mit $\alpha \approx 170^\circ$ und in der SmC-Phase mit $\alpha \approx 160^\circ$ wesentlich größer als 120°. Dies kann erklären, warum die kurzkettigen Vertreter ausschließlich nematische Phasen aufweisen, während die langkettigen Vertreter der homologen Reihe sowohl polare smektische Phasen (SmCP_A) als auch unpolare smektische Phasen (SmA, SmC) ausbilden. Bei höheren Temperaturen können sich die gebogenen Moleküle frei um die Moleküllängsachse rotieren und daher SmA-, SmC- und nematische Phasen auftreten. Mit abnehmender Temperatur verkleinert sich der Öffnungswinkel. Dadurch ist die freie Rotation der Moleküle zunehmend gehindert, was zu einer für SmCP-Phasen charakteristischen polaren Packung der Moleküle führt. Aus den dielektrischen Messungen folgt, daß schon in der SmC-Phase eine positive Dipolkorrelation auftritt, welche mit abnehmender Temperatur zunimmt. Diese Dipolkorrelation besitzt aber nur Nahordnungscharakter.

Interessant ist das ungewöhnliche Schaltverhalten der SmCP_A-Phase der Verbindungen **6e**...**6g**. Der übliche, auf der feldinduzierten kollektiven Rotation des Direktors auf dem Neigungskegel basierende Schaltmechanismus wird nur bei niedriger Temperatur unterhalb von 65...60 °C beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt das polare Schalten als kollektive Rotation der Moleküle um die Moleküllängsachse. In der SmCP-Phase, deren Moleküle innerhalb der Schichten geneigt sind, führt die kollektive Rotation der Moleküle um ihre Längsachse zu einem Wechsel

der Chiralität der Schichten. Das heißt, die Chiralität der Schichten kann durch elektrische Felder umgeschaltet werden.

In Abschn. 3.1 wurde für die längerkettigen Vertreter der homologen Reihe **1** das auf der Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen beruhende polare Schalten nur bei niedrigen Frequenzen beobachtet. Im Gegensatz dazu wird das polare Schalten der SmCP_A-Phase der Verbindungen **6e**...**6g** durch Rotation um die Moleküllängsachsen nicht nur bei sehr niedrigen Frequenzen ($f \leq 2$ Hz) beobachtet, sondern ebenso bei $f = 20$ Hz. Der polare Schaltmechanismus hängt dabei eindeutig von der Temperatur ab. Bei höherer Temperatur ist das auf der Rotation der Moleküle um ihre Längsachse basierende polare Schalten favorisiert, während bei niedrigerer Temperatur das polare Schalten durch eine Rotation des Direktors auf dem Neigungskegel erfolgt.

Wenn für ein polares Schalten die Schaltzeit τ durch die Gleichung

$$\tau = \frac{\eta}{PE} \quad (3.4)$$

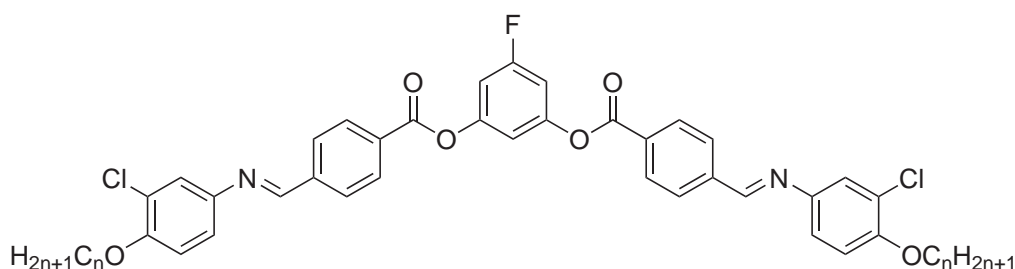
beschrieben wird, so ist für eine gegebene Feldstärke E die Schaltzeit τ bestimmt durch die mit den Schaltprozessen verbundenen Viskositäten (η_φ : Rotation auf dem Neigungskegel, η_α : Rotation um die Moleküllängsachse). Die Temperaturabhängigkeit des Schaltmechanismus kann durch folgende Annahme erklärt werden: Bei höherer Temperatur ist η_α kleiner als η_φ und bei niedriger Temperatur ist η_α größer als η_φ . In der Nähe des Schnittpunktes der η_α - und η_φ -Kurven ($\eta_\alpha \approx \eta_\varphi$) im Viskosität-Temperatur-Diagramm konkurrieren offenbar beide Mechanismen und eine Koexistenz beider Schaltprozesse wird beobachtet.

3.7. 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] mit der Phasensequenz B₇—SmCP_A⁷

Unter den neuen Mesophasen, welche bei Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt beobachtet werden, ist die B₇-Phase von besonderem Interesse, insbesondere wegen ihrer ungewöhnlichen Keimbildung beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit und wegen des Auftretens ungewöhnlicher Texturen [27, 28, 29, 30, 31]. Im Rahmen der Arbeit wurden erstmals gebogene Verbindungen untersucht, die sowohl eine B₇-Phase als auch eine SmCP-Phase ausbilden.

In Tab. 3.10 ist das Phasenverhalten einiger Glieder der homologen Reihe von 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoaten] **6** zusammengefaßt. Die vorgestellten Verbindungen sind gebogene Fünfring-Mesogene, die Ester- und Azomethinverknüpfungsgruppen aufweisen, wobei letztere die Verbindung zu den äußeren aromatischen Ringen herstellen. Der mittlere Ring weist in 5-Position ein Fluoratom auf; beide äußere Ringe besitzen jeweils ein Chlor-Atom in *ortho*-Position zu den terminalen Alkyloxy-Ketten (Abb. 3.32).

⁷ PELZL, G.; SCHRÖDER, M. W.; DUNEMANN, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.; JONES, C.; COLEMAN, D.; CLARK, N. A.; STANNARIUS, R.; LI, J.; DAS, B.; GRANDE, S.: The first bent-core mesogens exhibiting a dimorphism B₇-SmCP_A, In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 2492–2498.

Abbildung 3.32. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **7a**...**7c**.Tabelle 3.10. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	B_7	SmCP _A	I
7a	8	•	79	• 137	• 157
			20,2	• 5,4	• 22,4
7b	10	•	*	• 117	• 137
				• 2,7	• 20,3
7c	12	•	59	• 114	• 137
			61,7	• 3,1	• 19,8

* Der Schmelzpunkt von Verbindung **7b** konnte weder kalorimetrisch noch polarisationsmikroskopisch bestimmt werden, da die Verbindung nicht kristallisierte.

3.7.1. Polarisationsmikroskopie und elektrooptische Untersuchungen

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **7c** entsteht hauptsächlich eine unspezifische Textur (*grainy texture*), wobei in einigen Bereichen der Probe ebenso fraktale Keime auftauchen, welche zu einer schwach doppelbrechenden Textur zusammenwachsen (Abb. 3.33a). In dieser können durch leichtes Drehen des Analysators aus der Position gekreuzter Polarisatoren zwei Domärentypen deutlich unterschieden werden. Durch Rotation des Analysators ($+5^\circ$) werden helle und dunkle Domänen sichtbar. Wird der Analysator in die entgegengesetzte Richtung gedreht (-5°), werden die hellen Domänen dunkel und umgekehrt (Abb. 3.33b und c). Dieser Befund zeigt, daß Domänen unterschiedlicher Händigkeit auftreten. Die Bildung chiraler Domänen ist stärker ausgeprägt, wenn die Glasoberflächen vorher mit einer Lösung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid behandelt werden. Diese Textur ändert sich beim Übergang in die Tieftemperaturphase nicht. Andererseits kann die Textur in beiden Phasen durch mechanische Einwirkung zerstört werden. Die Bildung solcher Texturen durch Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt wurde erstmals von THISAYUKTA et al. [71, 72] und später in anderen Veröffentlichungen [41, 60, 67] beschrieben.

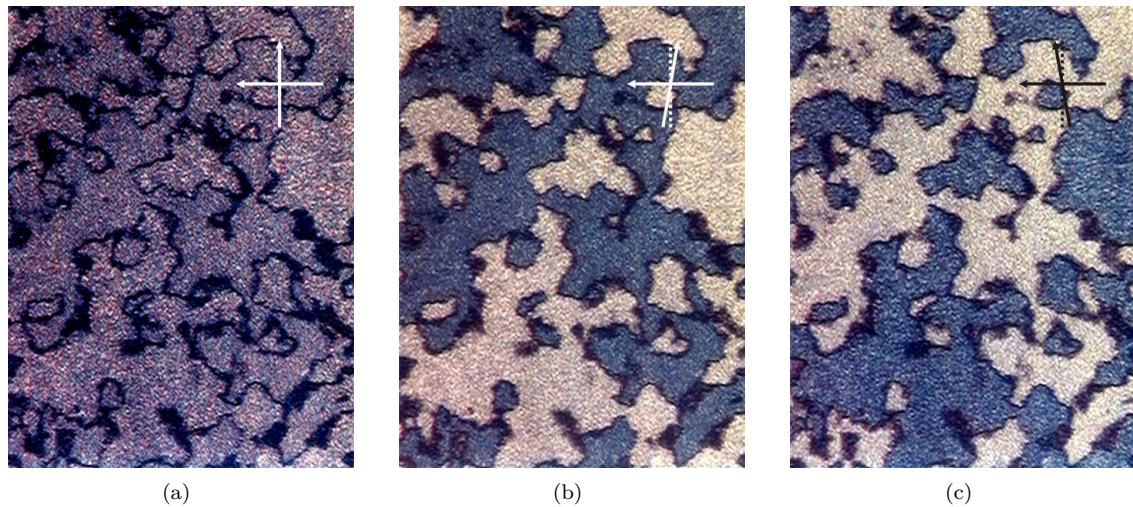


Abbildung 3.33. Optische Textur der SmCP_A-Phase der Verbindung **7c** ($T = 130\text{ °C}$): schwach doppelbrechende Textur bei gekreuzten Polarisatoren (a), chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit werden beim Verdrehen der Polarisatoren um $+5^\circ$ (b) und -5° (c) unterscheidbar.

Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines elektrischen Wechselfeldes ($E = 10\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$, $f = 500\text{ Hz}$) bildet die Hochtemperaturphase eine Fächertextur aus (Abb. 3.34a). Oberhalb einer Schwellenfeldstärke von $E \geq 2,5\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ kann die Fächertextur geschaltet werden, aber das Schalten ist von starken elektrohydrodynamischen Strömungen begleitet. Durch das Anlegen einer Dreiecksspannung wird eine Stromantwort mit zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung erhalten, was einen antiferroelektrischen Grundzustand anzeigt (Abb. 3.35).



Abbildung 3.34. Texturen der Mesophasen von Verbindung **7c**: Die Fächertextur der SmCP-Phase wurde beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines elektrischen Wechselfeldes ($E = \pm 10\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$; $f = 500\text{ Hz}$) erhalten, 115 °C (a). Beim weiteren Abkühlen ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes erscheint die B₇-Phase deutlich wahrnehmbar unter Ausbildung einer *grainy texture*, 105 °C (b).

Aus der Stromantwort kann für die Hochtemperaturphase eine spontane Polarisation von $P_S = 580\text{ nC cm}^{-2}$ für Verbindung **7c** bestimmt werden. Hat die Hochtemperaturphase eine Fächertextur

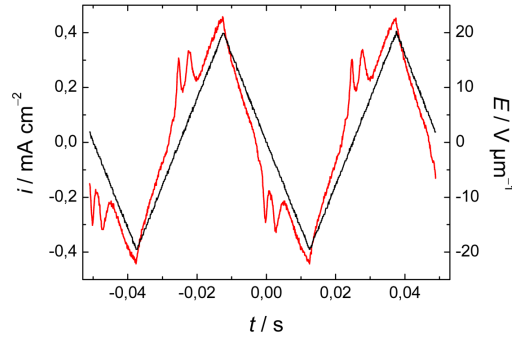
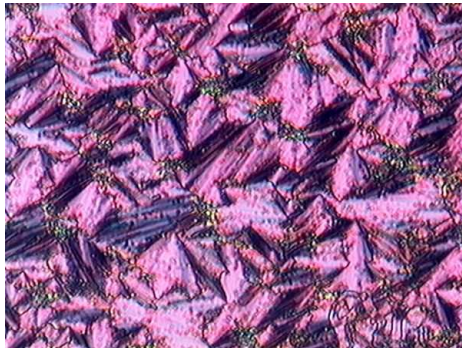


Abbildung 3.35. Stromantwort der SmCP_A-Phase von Verbindung **7c** ($T = 125\text{ °C}$, $E = \pm 20\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 20\text{ Hz}$, $P_S = 580\text{ nC cm}^{-2}$).

angenommen, welche durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes erhalten wird, kann der Übergang in die Tieftemperaturphase deutlich wahrgenommen werden, da sich die Fächertextur in eine unspezifische Textur (*grainy texture*) umwandelt (Abb. 3.34b). Während dieses Übergangs wird der Charakter des Schaltens vollständig verändert. Oberhalb der Schwellenfeldstärke wandelt sich die unspezifische Textur in eine Fächertextur um, welche von der Polarität des angelegten Feldes abhängt (Abb. 3.36).



(a)



(b)

Abbildung 3.36. Texturen der ferroelektrischen Schaltzustände in der B₇-Phase der Verbindung **7c** ($T = 108\text{ °C}$). Die Texturen unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes: $E = +17\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und $E = -17\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b). Das Schalten erfolgt bistabil, d. h. nach dem Abschalten des elektrischen Feldes bleiben die Texturen der geschalteten Zustände unverändert.

Im Gegensatz zur Hochtemperaturphase relaxieren die Schaltzustände in der Tieftemperaturphase nach Entfernen des Feldes nicht. Weiterhin nimmt die Schwellenfeldstärke beim Abkühlen deutlich von $E \approx 12\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 110 °C auf $E \approx 35\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 70 °C zu. Gleichzeitig wird eine Zunahme der Schaltzeiten mit fallender Temperatur beobachtet. Die Tieftemperaturphase weist einen ferroelektrischen Grundzustand auf, welcher aus der Stromantwortkurve in Abb. 3.37 ($P_S = 830\text{ nC cm}^{-2}$) und aus dem Auftreten bistabilen Schaltens abgeleitet werden kann.

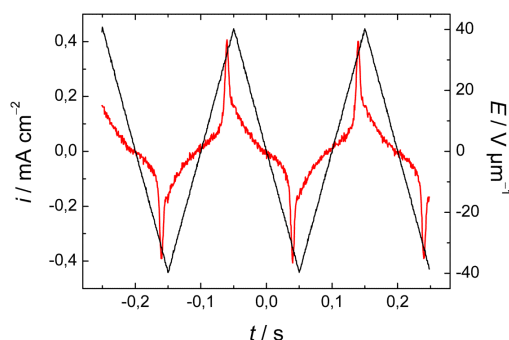


Abbildung 3.37. Stromantwort der B₇-Phase von Verbindung **7c** ($T = 100\text{ °C}$, $E = \pm 40\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 5\text{ Hz}$, $P_S = 830\text{ nC cm}^{-2}$).

Es ist anzumerken, daß auch bei Vertretern dieser Substanzklasse oberhalb der Klärtemperatur die Keimbildung der Hochtemperaturphase durch Anlegen eines hinreichend starken elektrischen Feldes induziert werden kann. Um die Keimbildung 1 K oberhalb der Klärtemperatur zu induzieren, war ein elektrisches Feld von $E \approx 17\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ notwendig. Die Bildung der Mesophase konnte bis zu 4 K oberhalb der Klärtemperatur bei Anlegen eines Feldes von $E \approx 40\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ beobachtet werden. Dieser Effekt ist in Abschn. 3.5 an Hand von Verbindung **5a** ausführlich beschrieben.

3.7.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen, die eine genauere Charakterisierung der beiden Phasen ermöglichen sollten, waren beschränkt auf nicht-orientierte Proben, weil Monodomänen nicht erhalten werden konnten. Die Röntgenaufnahme der Hochtemperaturphase (Abb. 3.38a) zeigt einen scharfen Reflex und dessen zweite Ordnung im Kleinwinkelbereich, was eine einfache Schichtstruktur anzeigt. Das Maximum der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich weist auf eine flüssigkeitsähnliche Ordnung innerhalb der smektischen Schichten hin. Der Schichtabstand $d = 42,4\text{ Å}$ ist deutlich kleiner als die Moleküllänge $L_{120^\circ} = 56\text{ Å}$, die unter Verwendung von CPK-Modellen unter Annahme eines Biegungswinkel von 120° zwischen den Schenkeln des Moleküls abgeschätzt wurde. Durch das Einsetzen der Werte in die Gleichung $\cos \vartheta = \frac{d}{L_{120^\circ}}$ kann ein Neigungswinkel von $\vartheta \approx 40^\circ$ berechnet werden, dessen Wert unabhängig von der Temperatur ist. Damit kann die Hochtemperaturphase als SmCP_A-Phase bezeichnet werden.

Wie für Verbindung **7c** in Abb. 3.38a gezeigt wurde, treten beim Übergang in die Tieftemperaturphase mehrere zusätzliche Reflexe auf, welche keine Vielfachen des Schichtreflexes sind. Außerdem ist die diffuse Weitwinkelstreuung moduliert und kann in zwei Maxima separiert werden (Abb. 3.38a). Die Abb. 3.38 zeigt die Entwicklung der Kleinwinkelstreuung von Verbindung **7b** als Funktion der Temperatur. Die zusätzlich auftretenden Reflexe sind durch Pfeile markiert. Die Schichtreflexe der SmCP_A-Phase bleiben nahezu unverändert, aber die hinzugetretenen Reflexe deuten auf eine neue Struktur hin. Die Abhängigkeit der Kleinwinkelreflexe von der Alkylkettenlänge der Homologen wird in Abb. 3.39 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß der d -Wert des ersten Reflexes entgegen dem erwarteten Trend mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Die

Röntgendiagramme weisen eine starke Ähnlichkeit mit denen früher beschriebener B₇-Phasen auf [27, 29, 30, 31, 73].

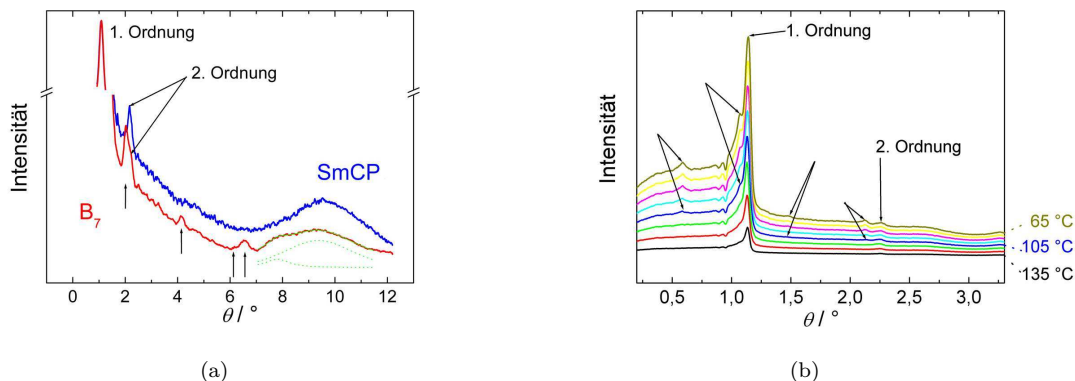


Abbildung 3.38. Röntgenbeugungsdiagramm von Verbindung **7c** (a) in der SmCP_A-Phase, 127 °C und der B₇-Phase, 80 °C. Temperaturabhängigkeit des Röntgenbeugungsdiagramms von Verbindung **7b** im Kleinwinkelbereich (b). Die in der B₇-Phase zusätzlich zu den Schichtreflexen beobachtbaren inkommensurablen Reflexe sind durch Pfeile markiert.

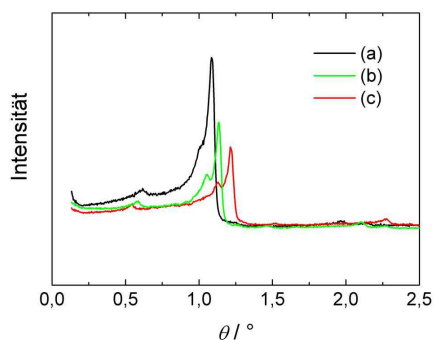


Abbildung 3.39. Abhängigkeit der Kleinwinkelreflexe von der Kettenlänge der Alkylketten: **7a**, $n = 8$ (a); **7b**, $n = 10$ (b) und **7c**, $n = 12$ (c).

3.7.3. Diskussion

Die Zuordnung einer B₇-Phase erfolgt auf der Grundlage der optischen Texturen und des Auftretens charakteristischer Röntgenbeugungsdiagramme. Abbildung 3.40 zeigt schematische die Position und die relativen Intensitäten der Reflexe von Verbindung **7c** und zum Vergleich Röntgenbeugungsdiagramme der B₇-Phase aller Substanzklassen, die in der Literatur beschrieben worden sind. Man erkennt die starke Ähnlichkeit der Diagramme, so daß die Zuordnung als B₇-Phase gerechtfertigt ist. In vier homologen Reihen, wie auch in der hier untersuchten, wurde ein Reflex gefunden, dessen d -Wert wesentlich größer als die Moleküllänge ist.

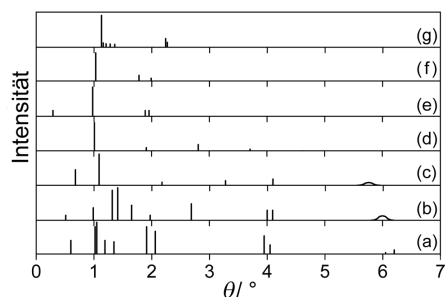


Abbildung 3.40. Schematisches Röntgenbeugungsdiagramm der B_7 -Phase von Verbindung **7c** (a) im Vergleich mit den Röntgenbeugungsdiagrammen anderer Substanzklassen, die B_7 -Phasen aufweisen und durch PELZL *et al.* [27] (b), REDDY und SADASHIVA [31] (c), RAO *et al.* [30] (d), BEDEL *et al.* [29] (e) und PRASAD [73] (f) beschrieben wurden. Das Röntgenbeugungsdiagramm der von von CLARK *et al.* [74] beschriebenen undulierten smektischen Phase unterscheidet sich deutlich (g).

An dieser Stelle sei angemerkt, daß in der Literatur nahezu zeitgleich mit der Entdeckung der B_7 -Phase über eine andere „Bananen“-Phase berichtet wurde, welche ebenfalls helikale Keime beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bilden und eine Domänenmorphologie wie die ursprüngliche B_7 -Phase aufweisen [41, 75, 76, 77]. Diese Phase wurde dabei ebenfalls als B_7 -Phase bezeichnet, obwohl sich deren Röntgenbeugungsdiagramme deutlich unterscheiden. Bei früheren Messungen wurden scharfe kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden. Kürzlich beobachteten CLARK *et al.* [74] Satelliten geringer Intensität (Abb. 3.40g), welche den Reflexen erster und zweiter Ordnung folgen. Auf der Basis von Röntgensynchrotron-, Gefrierbruch- und optischen Untersuchungen schlagen sie ein Strukturmodell mit einer kommensurablen eindimensionalen Undulation der smektischen Schichten senkrecht zur Schichtnormalen vor, was einer zweidimensional geordneten Struktur entspricht. Genau wegen dieser strukturellen Differenzen im Vergleich zur B_7 -Phase sollte diese Phase von der B_7 -Phase unterschieden und durch ein anderes Phasensymbol gekennzeichnet werden.

Für die vorgestellten Substanzen erfolgte die Zuordnung der Tieftemperaturphase nur auf der Grundlage der Röntgenuntersuchungen. Es überrascht nicht, daß diese Phase nicht die charakteristischen Texturen einer B_7 -Phase zeigt (z. B. schraubenartige Keime). Diese Domänen sind metastabil und können deshalb nur beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit beobachtet werden. Es gibt aber experimentelle Hinweise, daß auch diese Phase eine helikale Überstruktur ausbilden kann. Es wurde gezeigt, daß die $SmCP_A$ -Phase spontan große chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit ausbildet, wenn die isotrope Flüssigkeit abgekühlt wird. Andererseits ändert sich diese schwach doppelbrechende Textur nicht beim Drehen des Heizzisches zwischen den gekreuzten Polarisatoren des Polarisationsmikroskops. Dieser Befund deutet auf eine Symmetrieachse senkrecht zu den Glasoberflächen hin, welche offenbar eine Helix-Achse ist. Weil diese chiralen Domänen beim Übergang in die B_7 -Phase nahezu unverändert bleiben, kann man annehmen, daß auch diese eine helikale Überstruktur besitzt. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen an **7c**, welche durch S. GRANDE durchgeführt wurden, unterstützt.

Es ist bemerkenswert, daß die B₇-Phase die Tieftemperaturphase gegenüber der SmCP_A-Phase ist. Das steht im Gegensatz zur undulierten smektischen Phase, die von CLARK *et al.* [74] beschrieben wurde, die als Hochtemperaturphase gegenüber der SmCP_A-Phase auftritt [60, 78], was ein weiterer Hinweis auf die unterschiedliche Natur dieser beiden Phasen ist.

Kapitel 4

Isomere ester-verknüpfte Fünfring-Mesogene

4.1. Der Einfluß der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen auf das Mesophasenverhalten, dargestellt am Beispiel von 10 isomeren gebogenen Fünfring-Mesogenen¹

Um den Einfluß der Richtung der Verknüpfungsgruppen gebogener Mesogene auf das Mesophasenverhalten zu untersuchen, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. W. WEISSFLOG zwei Serien der zehn möglichen achiralen isomeren gebogenen Fünfringverbindungen synthetisiert, in denen die aromatischen Ringe durch Estergruppen verknüpft sind und jede die gleiche Länge der terminalen Alkylketten aufweist (Octyloxy bzw. Dodecyloxy). Die Strukturen der isomeren Verbindungen unterscheiden sich somit in der Richtung von mindestens einer Estergruppe. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die Dodecyloxy-Isomere vorgestellt.

Die untersuchten isomeren Verbindungen besitzen fünf Phenylringe, welche durch Estergruppen verknüpft sind (Abb. 4.1). Die Isomere **1e** und **8a**...**10a** sind in Bezug auf den mittleren Ring symmetrisch. Im Unterschied dazu sind die Isomere **11a**...**17a** unsymmetrisch. Damit können sich die Dipolmomente der Verknüpfungsgruppen der beiden Schenkel des Moleküls nicht vollständig kompensieren. Das Mesophasenverhalten der 10 untersuchten isomeren Verbindungen ist in Tab. 4.1 zusammengestellt, während die röntgenographischen Daten der Tab. 4.2 zu entnehmen sind.

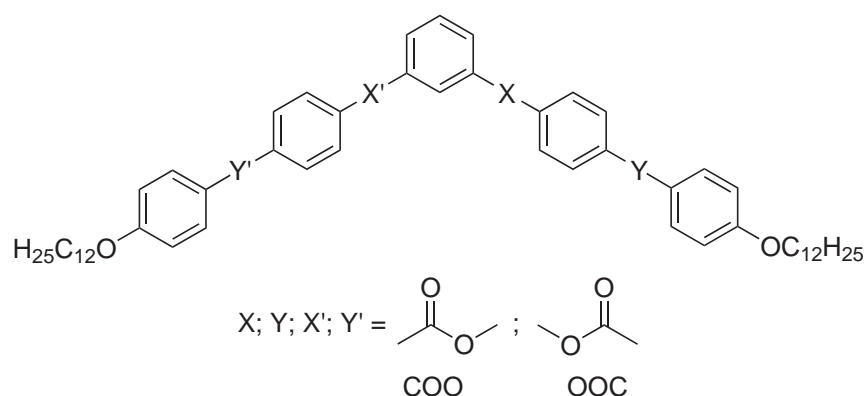


Abbildung 4.1. Allgemeine Strukturformel der isomeren Verbindungen.

¹ WEISSFLOG, W.; NAUMANN, G.; KOSATA, B.; SCHRÖDER, M. W.; EREMIN, A.; DIELE, S.; VAKHOVSKAYA, Z.; KRESSE, H.; FRIEDEMANN, R.; KRISHNAN, S. A. R.; PELZL, G.: Ten isomeric five-ring bent-core mesogens – The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 4328–4337.

Tabelle 4.1. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n		Cr	SmCP	Col	I
1e	12	COO COO OOC OOC	• 109 41,9	• 119 22,5	—	•
8a	12	COO <u>OOC</u> <u>COO</u> OOC	• 157 56,7	—	—	•
9a	12	<u>OOC</u> COO OOC <u>COO</u>	• 152 79,7	—	• 162 23,7	•
10a	12	<u>OOC</u> <u>OOC</u> <u>COO</u> <u>COO</u>	• 191 92,2	—	(• 189) <i>n.d.</i>	•
11a	12	COO COO <u>COO</u> <u>COO</u>	• 105 28,5	—	• 140 20,2	•
12a	12	COO COO <u>COO</u> OOC	• 120 73,2	(• 112) 15,8	—	•
13a	12	COO COO OOC <u>COO</u>	• 110 25,0	• 133 23,0	—	•
14a	12	COO <u>OOC</u> <u>COO</u> <u>COO</u>	• 142 75,2	• <i>n.d.</i>	• 168 20,6	•
15a	12	COO <u>OOC</u> OOC <u>COO</u>	• 146	—	(• 144)	•
16a	12	<u>OOC</u> COO COO <u>COO</u>	• 138 57,7	—	• 168 23,0	•

Auffällig ist die Tatsache, daß das Schmelzverhalten der Isomere sehr verschieden ist. So differieren die Schmelztemperaturen zwischen 105°C und 191°C . Dies trifft ebenso auf die Klärtemperaturen zu, welche zwischen 112°C und 189°C variieren. Darin kommt zum Ausdruck, welchen starken Einfluß die Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen auf die Mesophasenstabilität ausübt.

Tabelle 4.2. Schichtabstände d der SmCP-Phasen und Gitterparameter a , b und γ der kolumnaren Phasen. Der Winkel ϑ entspricht dem Neigungswinkel in den SmCP-Phasen oder dem Winkel zwischen der b -Achse und dem Direktor in den kolumnaren Phasen.

Nr.	n		Strukturparameter
1e	12	COO COO OOC OOC	$d = 36,1 \text{ \AA}$
11a	12	COO COO <u>COO</u> <u>COO</u>	$a = 128,1 \text{ \AA}; b = 42,2 \text{ \AA}; \gamma = 106^\circ; \vartheta = 8^\circ$
12a	12	COO COO <u>COO</u> OOC	$d = 38,4 \text{ \AA}$
13a	12	COO COO OOC <u>COO</u>	$d = 42,2 \text{ \AA}; \vartheta = 24^\circ$
14a	12	COO <u>OOC</u> <u>COO</u> <u>COO</u>	$a = 116,8 \text{ \AA}; b = 55,6 \text{ \AA}; \gamma = 67^\circ; \vartheta = 11^\circ$ $d = 50,1 \text{ \AA}; \vartheta = 34^\circ$
16a	12	<u>OOC</u> COO COO <u>COO</u>	$a = 167,9 \text{ \AA}; b = 55,5 \text{ \AA}; \gamma = 93^\circ$

4.1.1. Die symmetrischen Isomere

Das Isomer **1e**, in welchem die Verknüpfungsgruppen der Schenkel des Moleküls die gleiche Richtung wie die am mittleren Ring aufweisen, wurde bereits in Abschn. 3.1 ausführlich beschrieben.

Diese Verbindung bildet eine antiferroelektrische SmCP-Phase. Verbindung **9a** wurde von REDDY *et al.* [56] charakterisiert: In dieser Verbindung ist die Richtung der Verknüpfungsgruppen zum äußeren Phenylring eines jeden Schenkels entgegengesetzt im Vergleich zu Verbindung **1e**, was zu einer deutlichen Erhöhung der Klärtemperatur führt. Die Mesophase des Isomers **9a** besitzt eine undulierte smektische Schichtstruktur (entspricht einer zweidimensionalen kolumnaren Struktur) und weist einen ferroelektrischen Grundzustand auf. Der Schaltmechanismus dieser ferroelektrischen Phase hängt von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes und der Temperatur ab. Bei niedriger Temperatur und höheren Frequenzen erfolgt das Schalten auf die gewöhnliche Weise durch eine Rotation des Direktors auf dem Neigungskegel. Bei höherer Temperatur und einer ausreichend niedrigen Frequenz ist der Schaltmechanismus durch eine kollektive Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen gekennzeichnet.

Das Isomer **8a** weist keine Mesophase auf.

Verbindung **10a** bildet eine Mesophase, deren Mosaiktextur auf eine kolumnare Phase hinweist. Diese Mesophase ist monotrop und kristallisiert unmittelbar nach ihrer Bildung, weshalb eine röntgenographische Untersuchung nicht erfolgen konnte.

4.1.2. Die unsymmetrischen Isomere

Röntgenographisch wurde gefunden, daß die Isomere **12a** und **13a** smektische Phasen mit geneigter Molekülanordnung wie das symmetrische Isomer **1e** ausbilden. Interessanterweise differiert der Schichtabstand der smektischen Phase beider unsymmetrischen Isomere beträchtlich. Während für Verbindung **12a** ein Schichtabstand von $d = 38,4 \text{ \AA}$ gefunden wird, weist Verbindung **13a** einen Schichtabstand von $d = 42,2 \text{ \AA}$ auf. Der polare Charakter konnte durch elektrooptische Messungen bestimmt werden. Wird die isotrope Flüssigkeit von Verbindung **12a** oder **13a** in Gegenwart eines Wechselfeldes von $E \approx 15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ abgekühlt, so bildet die smektische Mesophase eine Textur mit wenigen gut ausgebildeten zirkularen Domänen, in denen die Auslöschungskreuze parallel zu den gekreuzten Polarisatoren liegen. In Abhängigkeit von der Polarität eines äußeren elektrischen Feldes drehen sich die Auslöschungskreuze im oder entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn. Nach dem Entfernen des elektrischen Feldes rotieren die Auslöschungskreuze zurück in die Ausgangsposition. Gleichzeitig nimmt die Doppelbrechung stark ab. Der Drehwinkel für Verbindung **12a** beträgt ungefähr $\pm 40^\circ$ und $\pm 25^\circ$ für Verbindung **13a**, was einem Neigungswinkel von $\vartheta = 40^\circ$ bzw. $\vartheta = 25^\circ$ entspricht. Die Stromantwort beider Isomere zeigt zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung (Abb. 4.2), was einen antiferroelektrischen Grundzustand anzeigt. Die Schalt polarisation beträgt $P_S = 320 \text{ nC cm}^{-2}$ (**12a**) und $P_S = 560 \text{ nC cm}^{-2}$ (**13a**). Auf der Basis dieser Befunde kann diese smektische Phase als SmC_AP_A-Phase bezeichnet werden, welche in den SmC_SP_F-Zustand geschaltet wird. Im Fall von Verbindung **13a** ist es möglich, die SmCP_A-Phase oberhalb der Klärtemperatur durch ein ausreichend starkes elektrisches Feld zu induzieren. Die maximal gemessene Klärpunktserhöhung beträgt $\Delta T = 2,5 \text{ K}$ bei einem elektrischen Feld von $E \approx 40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Die Isomere **11a**, **14a**, **15a** und **16a** bilden Mesophasen mit einer Mosaiktextur, welche auf eine kolumnare Phase hindeuten (Abb. 4.3). Die Mesophase der Verbindung **15a** ist monotrop und kristallisiert unmittelbar nach ihrer Bildung, was die röntgenographische Untersuchung dieser

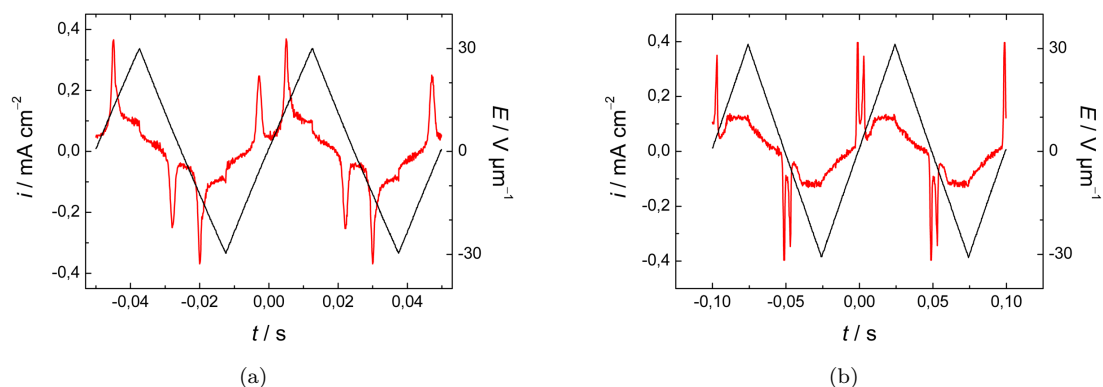


Abbildung 4.2. Stromantwort der SmCP_A-Phase von Verbindung **12a** ($T = 100 \text{ °C}$, $E = \pm 30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $P_S = 320 \text{ nC cm}^{-2}$) (a) und von Verbindung **13a** ($T = 115 \text{ °C}$, $E = \pm 30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $P_S = 560 \text{ nC cm}^{-2}$) (b) .

Phase verhinderte. Von den Isomeren **11a**, **14a** und **16a** konnten gut ausgebildete Monodomänen erhalten werden.



Abbildung 4.3. Mosaiktextur der Col_{ob}-Phase von Verbindung **11a** (a) und von Verbindung **14a** (b).

Abbildung 4.4a zeigt die Röntgenstreuung der Hochtemperaturphase von Verbindung **14a**. Die Kleinwinkelreflexe können durch eine zweidimensionale schiefwinklige Zelle beschrieben werden. Aus der Lage der diffusen Weitwinkelstreuung gegenüber den Kleinwinkelreflexen folgt, daß die Moleküllängsachsen mit der b -Achse einen um einen Winkel von 11° einschließen. Überraschenderweise kommt es beim Abkühlen der Probe auf 10 K unterhalb des Klärpunktes zu einer deutlichen Veränderung der Röntgenstreuung (Abb. 4.4c), die auf einen Übergang zu einer einfachen Schichtstruktur hinweist. Dabei ist der Schichtabstand von $d = 50,1 \text{ Å}$ deutlich größer als die d -Werte der SmCP_A-Phase der Isomere **1e**, **12a** und **13a**. Aus der relativen Position des Schichtreflexes zur äußeren diffusen Streuung ergibt sich für die Tieftemperaturphase ein Neigungswinkel von $\vartheta = 34^\circ$. Die strukturellen Änderungen während dieses Mesophasenübergangs, sind in Abb. 4.5 schematisch dargestellt. Die smektische Phase besitzt eine synklone Struktur.

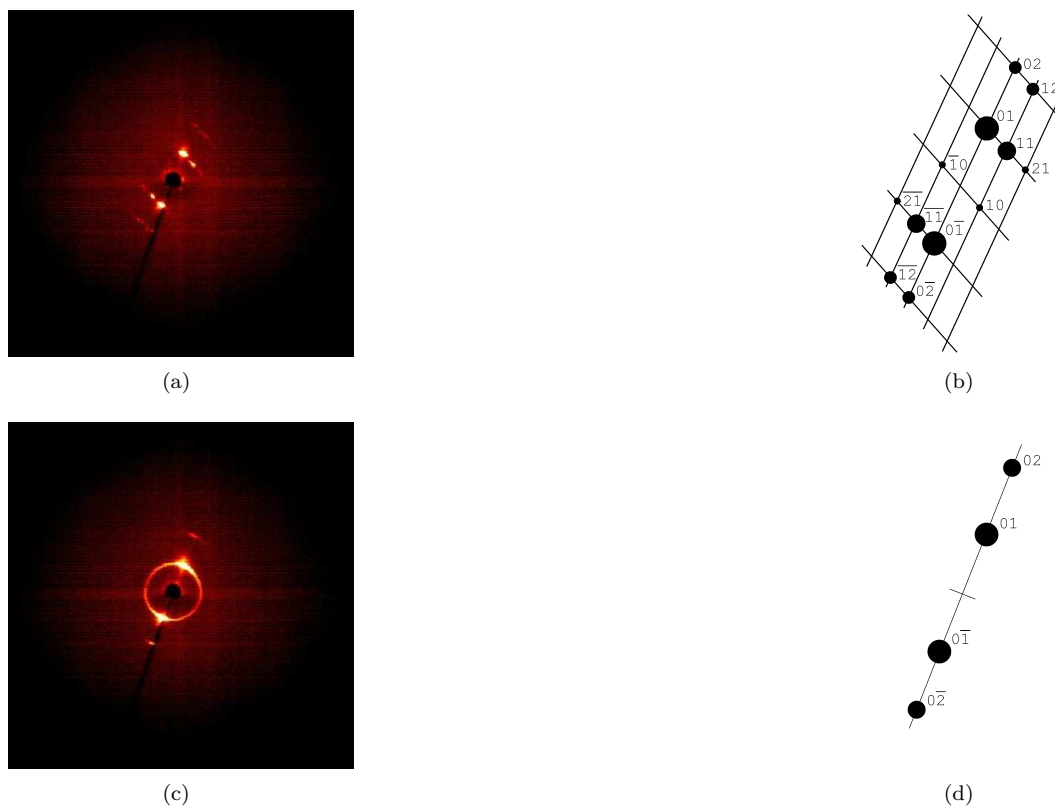


Abbildung 4.4. Kleinwinkelstreuung der Verbindung **14a** und schematische Darstellung und Indizierung der Reflexe in der kolumnaren Phase (a, b) und in der SmCP_A -Phase (c, d).

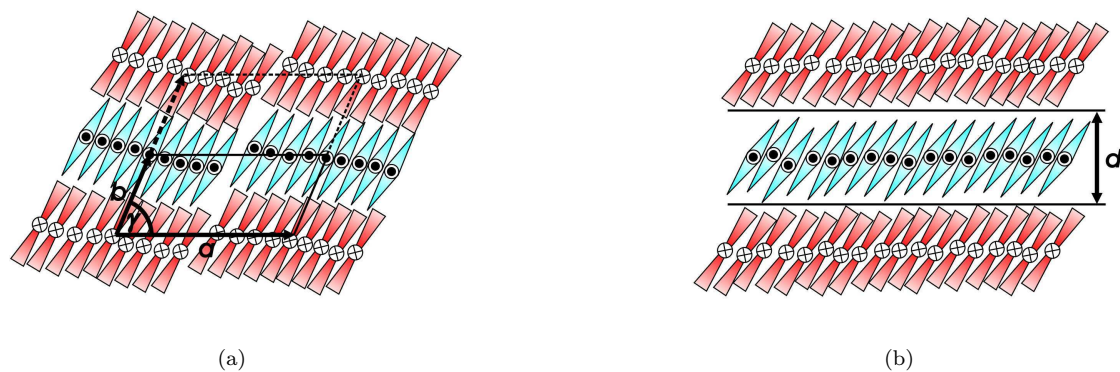


Abbildung 4.5. Strukturmodelle der Mesophasen von Verbindung **14a**: Anordnung der Moleküle in der zweidimensionalen schiefwinkligen Zelle ($a = 116,8 \text{ \AA}$; $b = 55,6 \text{ \AA}$; $\gamma = 67^\circ$; $\vartheta = 11^\circ$) der kolumnaren Phase (a). Smektische Schichtstruktur ($d = 50,1 \text{ \AA}$; $\vartheta = 34^\circ$) der SmCP_A -Phase mit synkliner Anordnung (b).

Die antiferroelektrische Anordnung wurde aus den elektrooptischen Untersuchungen abgeleitet.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß dieser Übergang weder durch eine Änderung der optischen Texturen noch durch ein kalorimetrisches Signal angezeigt wird, was auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hinweist. Andererseits wird diese Phasenumwandlung von einer deutlichen Änderung der elektrooptischen Antwort begleitet. In der kolumnaren Phase ist eine

schwache Änderung der Doppelbrechung zu beobachten, welche unabhängig vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes ist, wobei es jedoch keinen Hinweis auf ein polares Schalten gibt. Im Gegensatz dazu zeigt die smektische Phase Texturen, die für entgegengesetzte Vorzeichen des elektrischen Feldes verschieden sind. Die polare Stromantwort zeigt einen antiferroelektrischen Grundzustand an (Abb. 4.6). Entsprechend dieser experimentellen Befunde handelt es sich um eine SmC_AP_A -Phase, was im Gegensatz zum röntgenographischen Befund steht. Die Ausbildung des thermodynamisch stabileren antiklinen Zustandes ist beim Übergang von der kolumnaren in die polare smektische Phase kinetisch gehindert. Erst die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes bewirkt den Übergang von der synklinen in die antikline Anordnung.

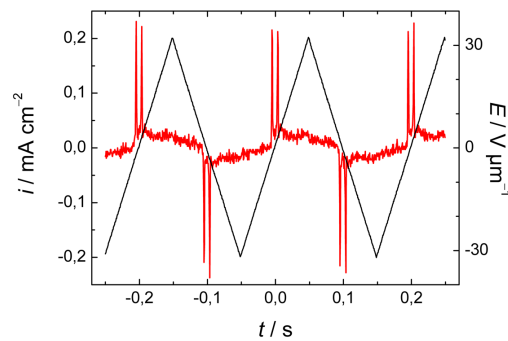
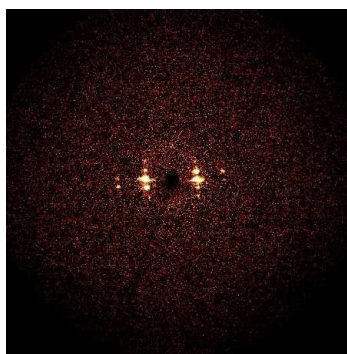
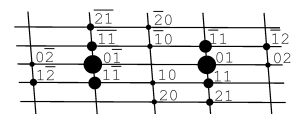


Abbildung 4.6. Stromantwort der SmCP_A -Phase von Verbindung **14a** ($T = 140\text{ °C}$, $E = \pm 32\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 5\text{ Hz}$, $P_S = 330\text{ nC cm}^{-2}$)

Die Röntgenstreuung der Mesophase von Verbindung **16a** kann ebenfalls durch eine zweidimensionale schiefwinklige Zelle beschrieben werden (Abb. 4.7). Im Unterschied zu Verbindung **14a** bleibt die kolumnare Struktur bis zur Kristallisation unverändert.



(a)



(b)

Abbildung 4.7. Kleinwinkelstreuung (a) in der kolumnaren Phase der Verbindung **16a** und schematische Darstellung und Indizierung der Reflexe (b).

Unterhalb von $\approx 130\text{ °C}$ zeigt die kolumnare Phase eine deutliche Stromantwort. Durch das Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Wechselfeldes ($E = 12\text{...}15\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 50\text{ Hz}$) wandelt sich

die ursprüngliche Mosaiktextur in eine Textur mit zahlreichen kleinen Domänen um. In diesem Zustand ist ein polares Schalten zu beobachten, wobei die Textur des geschalteten Zustandes vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes abhängt. Mittels der Dreiecksfeldmethode läßt sich ein Peak pro Halbperiode aufzeichnen (Abb. 4.8), was für eine ferroelektrische Phase spricht ($P_S \approx 35 \text{ nC cm}^{-2}$). Andererseits weist der feldfreie Zustand eine deutlich verschiedene Textur auf. Deshalb ist anzunehmen, daß das angelegte elektrische Feld einen Übergang von der Col_{ob} -Phase in die schaltbare SmCP_F verursacht. Die induzierte ferroelektrische Phase ist beständig, solange das elektrische Feld angelegt und die Feldstärke höher als die Schwellenfeldstärke ist. Feldinduzierte Phasenübergänge von einer kolumnaren in eine SmCP -Phase wurden ebenso in der Literatur beschrieben [79, 80, 81].

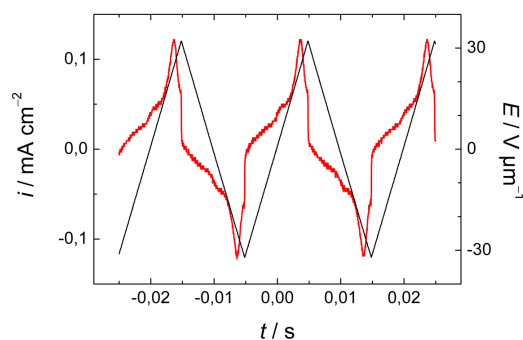


Abbildung 4.8. Stromantwort der Col_{ob} -Phase von Verbindung **16a** ($T = 123 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $P_S = 35 \text{ nC cm}^{-2}$).

Auch das Röntgenbeugungsdiagramm der Mesophase von Verbindung **11a** läßt sich als zweidimensionale schiefwinklige Zelle mit den Zellparametern $a = 128,1 \text{ \AA}$; $b = 128,1 \text{ \AA}$; $\gamma = 106^\circ$ indizieren. Dabei sind die Moleküle um 8° gegen die b -Achse geneigt. Eine schiefwinklige Zelle für die kolumnare Phase der Verbindung **11a** wurde ebenfalls von MURTHY und SADASHIVA [82] auf der Grundlage röntgenographischer Untersuchungen an teilorientierten Proben beschrieben. Im Gegensatz zu [82] fanden wir eine klare elektrooptische Antwort der Col_{ob} -Phase. Das Anlegen eines elektrischen Feldes bei höherer Temperatur führt zu einer leichten Änderung der Texturen, aber eine polares Schalten anzeigende Stromantwort war nicht beobachtbar. Unterhalb von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich das optische Erscheinungsbild des Schaltens. Bei Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes ($E = 30 \dots 35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 10 \dots 50 \text{ Hz}$) wird die ursprüngliche fächerartige Textur in eine Textur mit zahlreichen gut ausgeprägten zirkularen Domänen überführt. Die Auslöschungskreuze schließen dabei einen Winkel von $\approx 20^\circ$ mit den gekreuzten Polarisatoren ein. Die Auslöschungskreuze rotieren in Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes im Urzeigersinn oder entgegengesetzt zu diesem (Abb. 4.10).

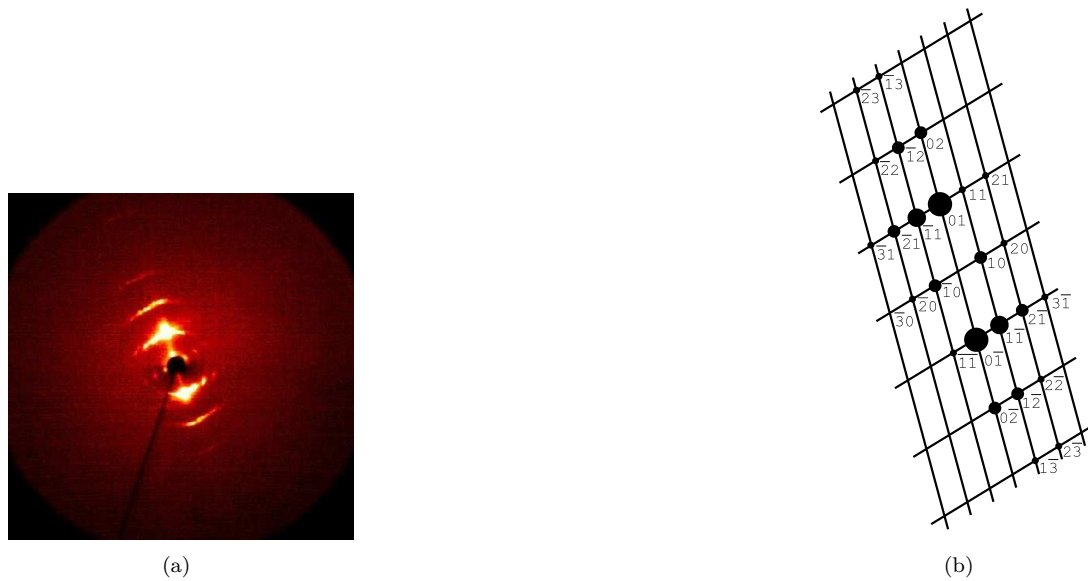


Abbildung 4.9. Kleinwinkelstreuung in der kolumnaren Phase der Verbindung **11a** (a) und schematische Darstellung und Indizierung der Reflexe (b).

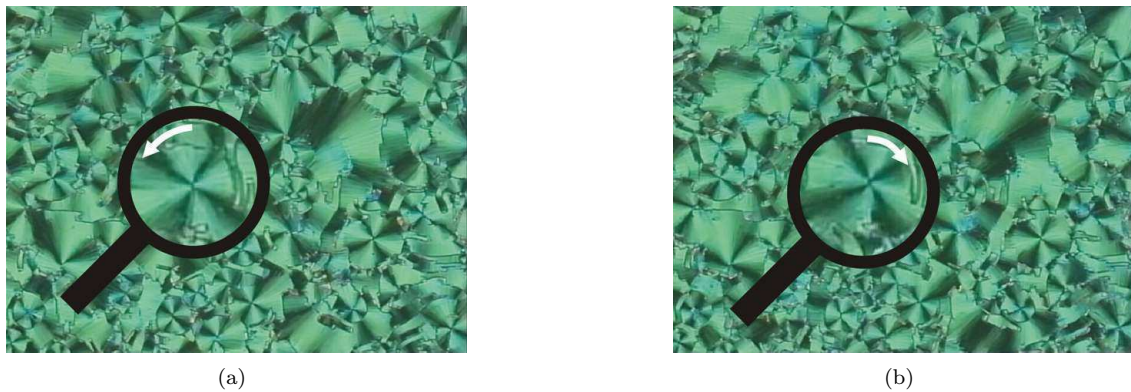


Abbildung 4.10. Textur der feldinduzierten SmCP_F-Phase der Verbindung **11a**: (a) $E = -32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und (b) $E = +32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. In Abhängigkeit von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes rotieren die Auslöschungskreuze im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt, was durch die Pfeile angedeutet wird.

Die charakteristische Stromantwort mit einem Peak pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung spricht für ein Schalten zwischen zwei entgegengesetzten ferroelektrischen Zuständen (Abb. 4.11). Wenn das Feld abgeschaltet wird, relaxiert die Textur mit den zirkulären Domänen in eine unspezifische Textur. Deshalb ist auch hier anzunehmen, daß diese schaltbare Phase eine feldinduzierte Phase ist, welche nur in Gegenwart eines ausreichend starken elektrischen Feldes existiert und vermutlich eine einfache Schichtstruktur besitzt (SmC_AP_F). Bei Temperaturen unterhalb von 95 °C verschwindet die Textur mit zirkulären Domänen nicht, wenn das Feld entfernt wird. Dabei verhindert offensichtlich die höhere Viskosität die Relaxation in die kolumnare Phase. In diesem Temperaturbereich ist der interessante Effekt zu beobachten, daß einige zirkuläre Domänen auf-

treten, in denen die äußeren und inneren Bereiche eine entgegengesetzte Händigkeit aufweisen, welche durch die entgegengesetzte feldinduzierte Drehrichtung der Auslöschungskreuze sichtbar wird. Wird ein Wechselfeld ($E = 35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 50 \text{ Hz}$) für einige Minuten angelegt, so wächst der innere Ring auf Kosten des äußeren, der die entgegengesetzte Chiralität aufweist. Dies zeigt eine irreversible feldinduzierte Chiralitätsumkehr an. Erstmals wurde dieser Effekt von REDDY *et al.* [56] an Verbindung **9a** beobachtet.

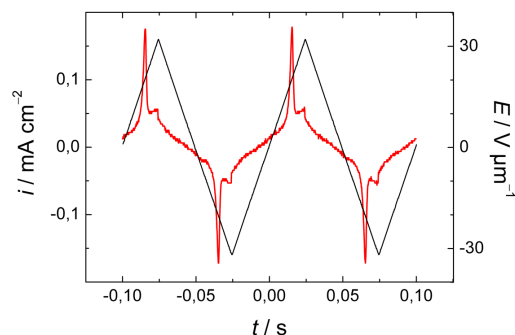


Abbildung 4.11. Stromantwort der Col_{ob}-Phase von Verbindung **11a** ($T = 103 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 5 \text{ Hz}$, $P_S = 170 \text{ nC cm}^{-2}$).

4.1.3. Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß geringfügige strukturelle Unterschiede (z. B. die Richtung der Verknüpfungsgruppen) drastische Änderungen des Mesophasenverhaltens verursachen können.

Bemerkenswerterweise differieren die Klärtemperaturen der Isomere um 79 K in Abhängigkeit von der Richtung der Estergruppen. Dabei treten die höchsten Klärtemperaturen auf, wenn vier oder drei Ester-Verknüpfungsgruppen mit dem Kohlenstoffatom in Richtung des mittleren Phenylrings angeordnet sind. Signifikant niedrigere Klärtemperaturen zeigen diejenigen Verbindungen, bei denen weniger Estergruppen diese Ausrichtung aufweisen. Die Dodecyloxy-Isomeren mit niedrigeren Klärpunkten bilden bevorzugt SmCP-Phasen aus, während die Verbindungen mit höheren Klärtemperaturen eine stärkere Tendenz zur Ausbildung kolumnarer Phasen aufweisen.

Kapitel 5

Gebogene Sechsring-Mesogene mit neuem Strukturkonzept

5.1. N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazin – Chirale Domänen der SmCP_A-Phase¹

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen von N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazinen **17** gehören einer neuen Klasse von gebogenen Mesogenen an. Das zentrale Fragment des Mesogens enthält ein vom N-Phenylpiperazin abgeleitetes Benzamid. Die Biegung des Moleküls wird hierbei nicht durch eine 1,3-Substitution eines zentralen aromatischen Rings erreicht, sondern durch eine Carbonylgruppe, die einen Phenylring mit dem Piperazinring verbindet (Abb. 5.1). Das Phasenverhalten und die Phasenumwandlungsenthalpien sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

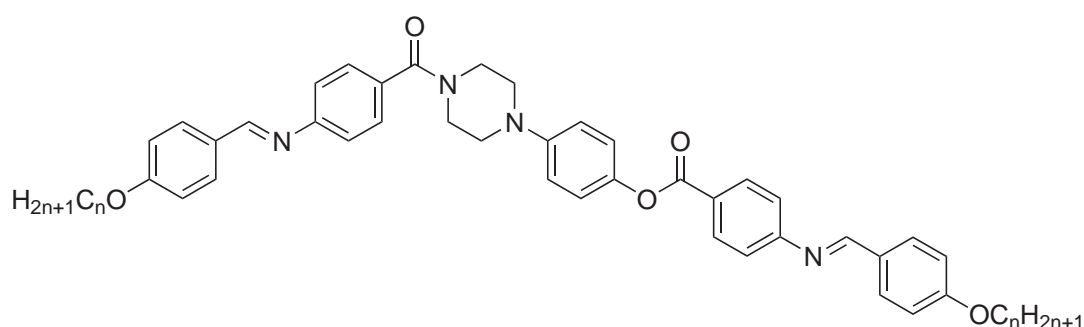


Abbildung 5.1. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **17a**...**17c**.

¹ M. W. SCHRÖDER, G. PELZL, U. DUNEMANN, W. WEISSFLOG, Chiral domains of the SmCP_A phase formed by cooling the isotropic liquid or by field-induced nucleation above the clearing temperature, In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 633–637.

Tabelle 5.1. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	SmA	SmCP _A	N	I
17a	6	•	187 28,3	• 178 0,2	—	• 201 0,2
17b	8	•	177 30,6	—	• 198 8,7	• 201 0,6
17c	12	•	164 47,4	—	• 215 13,8	•

5.1.1. Polarisationsmikroskopie

Wie in Tabelle 5.1 vorweggenommen, zeigt die Polymorphie der Verbindungen **17a** und **17b** eine nematische Phase. Wird die marmorierte oder planare nematische Textur abgekühlt, nimmt die Tieftemperaturphase eine Fächertextur an. Bildet sich die Tieftemperaturphase beim Abkühlen aus einer homöotropen Orientierung, so weist im Fall von Verbindung **17a** die Tieftemperaturphase ebenfalls eine homöotrope Textur auf. Dieser Befund weist auf eine SmA-Phase hin, deren röntgenographische Untersuchung nicht möglich war, da diese monotrop ist und unmittelbar nach ihrer Bildung kristallisiert.

Die Tieftemperaturphase von Verbindung **17b** bildet beim Abkühlen aus der nematischen Phase im Gegensatz zu Verbindung **17a** eine unspezifische Textur aus.

Beim Homologen **17c** weist keine nematische Phase auf, so daß die smektische Phase direkt beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit gebildet wird. In diesem Fall zeigt die Textur komplette Auslöschung zwischen gekreuzten Polarisatoren. Wird nun einer der Polarisatoren um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position gedreht, so können helle und dunkle Domänen unterschieden werden. Bei Rotation des Polarisators um den gleichen Winkel in die entgegengesetzte Richtung beobachtet man den inversen Effekt: die dunklen Domänen erscheinen nun hell und umgekehrt (Abb. 5.2). Dieser Befund weist auf die spontane Bildung homochiraler Bereiche entgegengesetzter Händigkeit hin. Es sei angemerkt, daß sich die Texturen nicht ändern, wenn die Probe im Strahlengang des Mikroskops gedreht wird. Die Domänen können durch starke mechanische Einwirkung zerstört werden, aber die Textur bleibt zwischen gekreuzten Polarisatoren schwarz. Dagegen bildet die Mesophase beim Aufschmelzen der kristallinen Phase eine doppelbrechende unspezifische Textur.

5.1.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenaufnahmen der nichtorientierten smektischen Phasen der Verbindungen **17b** und **17c** ähneln sich stark. Es werden kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich gefunden, was eine smektische Schichtstruktur ohne Ordnung innerhalb der Schichten anzeigt. Aus den Kleinwinkelreflexen wurde über die BRAGGSche Gleichung der Schichtabstand d berechnet (Tab. 5.2). Zum Vergleich sind die Moleküllängen der gebogenen Moleküle aufgeführt (CPK-Modell, Annahme eines Öffnungswinkels von 120°). Die d -Werte sind

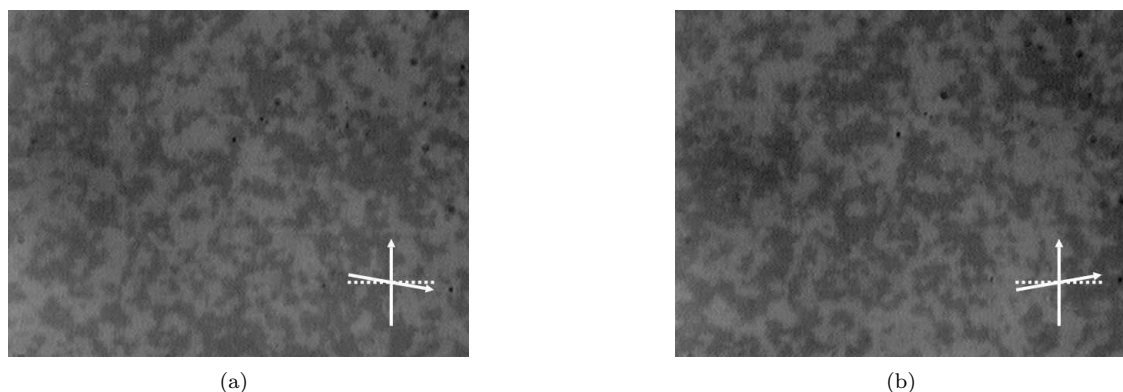


Abbildung 5.2. Texturen mit Domänen entgegengesetzter Händigkeit, erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **17c**: Ein Polarisator ist um $+10^\circ$ (a) und -10° (b) aus der gekreuzten Position gedreht ($T = 170^\circ\text{C}$).

deutlich kleiner als die Moleküllängen, was auf eine geneigte Anordnung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten hinweist. Nach $\cos \vartheta = \frac{d}{L_{120^\circ}}$ kann der Neigungswinkel der Moleküle bestimmt werden, welcher für die SmCP-Phase der Verbindungen **17b** und **17c** nahe an 45° liegt.

Tabelle 5.2. Moleküllänge L_{120° unter der Annahme eines Öffnungswinkels von $\alpha = 120^\circ$, Schichtabstand d und der berechnete Neigungswinkel ϑ der Moleküle.

Nr.	n	$L_{120^\circ}/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$\vartheta/^\circ$
17b	8	51	38	42
17c	12	55	42	40

5.1.3. Elektrooptische Untersuchungen

Das Anlegen eines elektrischen Feldes ($E > 2 \dots 4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) an die smektische Phase (mit unspezifischer Textur) von Verbindung **17c** führt zu einer Umorientierung in eine stärker doppelbrechende Fächertextur mit vielen Defekten. Diese Fächertextur bleibt nach dem Entfernen des elektrischen Feldes erhalten. In einigen Gebieten hängt die Textur des geschalteten Zustandes von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes ab, was ein Indiz für homochirale Domänen ist. Im Fall der dunklen, beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit erhaltenen Textur der Verbindung **17c** führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zum Verschwinden der chiralen Domänen und nach dem Entfernen des elektrischen Feldes bildet sich die ursprüngliche dunkle Textur nicht zurück (Abb. 5.3). Die feldinduzierte Texturänderung und die Stromantwort auf ein angelegtes Dreiecksfeld lassen auf eine SmCP-Phase mit einem antiferroelektrischen Grundzustand schließen. Die spontane Polarisation P_S der SmCP_A-Phase beträgt $P_S = 480 \text{ nC cm}^{-2}$ (**17b**) und $P_S = 670 \text{ nC cm}^{-2}$ (**17c**).

Ein interessanter elektrooptischer Effekt kann oberhalb der Klärtemperatur von Verbindung **17c** beobachtet werden. Beim Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes wächst die Textur der SmCP_A-Phase innerhalb der isotropen Flüssigkeit. Ist dieses elektrische Feld hoch genug,

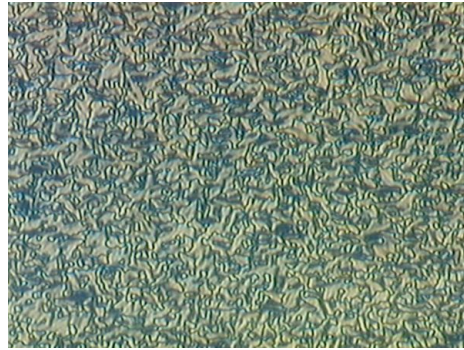


Abbildung 5.3. Die fächerartige Textur von Verbindung **17c** wird nach Entfernen des angelegten elektrischen Feldes erhalten ($T = 180\text{ °C}$).



Abbildung 5.4. Optische Textur der Verbindung **17c**, welche 2 K oberhalb der Klärtemperatur beim Anlegen eines elektrischen Feldes von $E = 25\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ erhalten wird. Ein Polarisator ist um $+5^\circ$ aus der gekreuzten Position gedreht.

so bedeckt die Textur der SmCP-Phase den gesamten durch das Mikroskop sichtbaren Bereich. Dieser Effekt ist von starken elektrohydrodynamischen Bewegungen begleitet. Im Gegensatz zur nicht doppelbrechenden Textur, die beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit erhalten wird, ist die feldinduzierte Textur schwach doppelbrechend und weist chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit auf (Abb. 5.4). Wird das Feld entfernt, so verschwindet die Mesophase sofort. Eine feldinduzierte Erhöhung der Klärtemperatur wird für die Verbindungen **17a** und **17b**, bei denen eine nematische Phase als Hochtemperaturphase auftritt, nicht beobachtet. Der Schwellenwert des elektrischen Feldes, oberhalb dessen die smektischen Keime gebildet werden, nimmt mit steigender Differenz $T - T_{cl}$ zu, wobei T die aktuelle Temperatur und T_{cl} die Klärtemperatur sind. So beginnt die Keimbildung 2 K oberhalb des Klärpunktes bei einem Feld von $E = 15\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, während 5 K oberhalb des Klärpunktes ein Feld von $E = 40\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ notwendig ist.

5.1.4. Diskussion

Die Struktur der chiralen Domänen ist bisher ungeklärt. Wie schon erwähnt, ändert sich die Textur mit chiralen Domänen nicht, wenn die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren gedreht wird. Dieser Befund deutet auf eine Symmetrieachse, vermutlich eine Helixachse, senkrecht zu

den Glasoberflächen hin. Von ORTEGA *et al.* [49] wird diese Textur mit chiralen Domänen durch die Existenz kleiner Domänen mit helikaler Anordnung der gebogenen Moleküle in homochiraler antiferroelektrischer Konfiguration erklärt, wobei die Ganghöhe der helikalen Struktur deutlich kleiner als die optische Wellenlänge ist.

Ebenso interessant ist die feldinduzierte Bildung der SmCP_A-Phase bis zu 5 K oberhalb des Klärpunktes. Dieses Verhalten ist nur für wenige andere gebogene Mesogene bekannt (siehe Kap. 5.2 und [83]). Im Gegensatz zu diesen zeigt die feldinduzierte SmCP_A-Phase der Verbindung **17c** zusätzlich chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit. Der Grund für diese ungewöhnliche Beobachtung ist bisher unbekannt. Möglicherweise ist die asymmetrische Gestalt der Verbindung **17c** für die bevorzugte Ausbildung einer helikalen Überstruktur auch im feldinduzierten Zustand ursächlich.

5.2. N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine – Eine ungewöhnliche nematische Phase²

Die im folgenden beschriebenen Mitglieder der homologen Reihe **18** von N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazinen weisen die gleiche die Biegung des Moleküls begründende zentrale Struktureinheit auf wie die homologe Reihe **17**. Die Verknüpfung der äußeren Ringe wird aber im Gegensatz zu **17** über Ester-Gruppen realisiert (Abb. 5.5). Das Phasenverhalten und die Phasenumwandlungsenthalpien sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt.

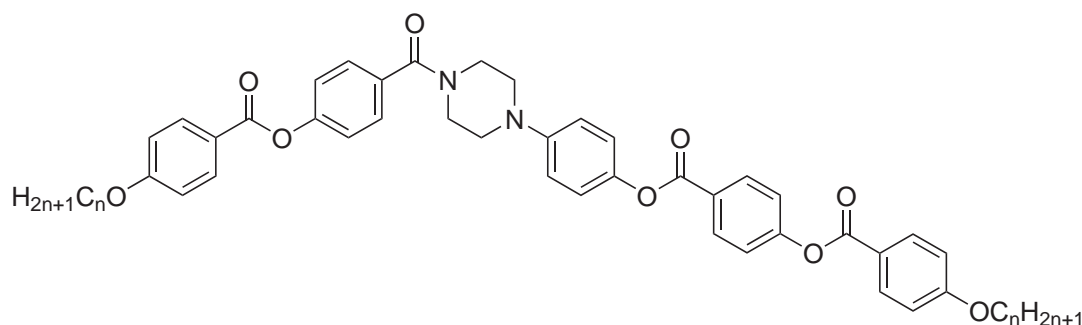


Abbildung 5.5. Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **18a**... **18j**.

² SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.: Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens, In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 1877–1882.

Tabelle 5.3. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$).

Nr.	n	Cr	SmCP	Col	N_X	N	I
18a	4	• 201 34,4	—	—	(• 193)	• 212	•
						0,5	
18b	5	• 187 46,7	—	—	(• 172)	• 192	•
						0,3	0,4
18c	6	• 176 41,5	—	(• 157 5,2)	• 169	• 188	•
						0,3	0,5
18d	7	• 169 23,2	—	—	—	• 186	•
						0,4	
18e	8	• 177 15,4	• 180 12,8	—	—	• 180,5	•
18f	9	• 167 15,4	•	—	—	— 185	•
						15,2	
18g	10	• 162 16,9	•	—	—	— 191	•
						16,9	
18h	11	• 161 17,9	•	—	—	— 194	•
						18,2	
18i	12	• 165 16,6	•	—	—	— 201	•
						17,9	
18j	16	• 142 17,0	•	—	—	— 193	•
						18,8	

5.2.1. Die langkettigen Homologen 18e . . . 18j

Beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit (im Falle der Verbindung **18e** beim Abkühlen der nematischen Phase) erscheint die Mesophase mit einer unspezifischen Textur, welche einige kleine fächerartige Domänen enthält. Durch Scheren wird die unspezifische Textur in eine Schlierentextur überführt. Bei Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes wird eine Fächertextur erhalten. Die Textur des geschalteten Zustandes ist unabhängig von der Polarität des angelegten Feldes. Ebenso treten zirkuläre Domänen auf, deren Auslöschungskreuze parallel zu den gekreuzten Polarisatoren angeordnet sind. Letztere rotieren in Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten Feldes in die entgegengesetzte Richtung. Die Stromantwortkurve weist zwei Peaks je Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung auf. Dieses deutet auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hin. Die spontane Polarisation beträgt $P_S \approx 800 \text{ nC cm}^{-2}$ für Verbindung **18h**.

Eine ungewöhnliche Textur der Mesophase wurde für Verbindung **18j** gefunden. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unterhalb des Klärpunktes ist die Textur der Mesophase vollständig schwarz zwischen gekreuzten Polarisatoren ähnlich wie für Verbindung **18c**. Wird der Analysator um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position verdreht, werden helle und dunkle Domänen sichtbar. Beim Drehen des Polarisators in die entgegengesetzte Richtung werden die

hellen Domänen dunkel und umgekehrt. Dieser Befund weist auf Domänen unterschiedlicher Händigkeit hin. Diese Domänen bleiben beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur erhalten. Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt zur Ausbildung einer doppelbrechenden Fächertextur. Der relaxierte Zustand nach dem Abschalten des Feldes ist durch eine schwächere Doppelbrechung gekennzeichnet, aber die ursprüngliche dunkle Textur wird nicht zurückgebildet. Die Stromantwort ist von gleicher Art, wie sie auch für die Verbindungen **18f** . . . **18i** gefunden wird, d. h. Verbindung **18j** besitzt ebenfalls einen antiferroelektrischen Grundzustand.

Weitere Informationen über die Natur dieser Mesophase wurden durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an nicht orientierten Proben erhalten. Die Streudiagramme zeigen eine diffuse Streuung bei $\theta \approx 10^\circ$, welche die flüssigkeitsartige Anordnung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten anzeigt. Das Auftreten kommensurabler Reflexe im Kleinwinkelbereich spricht für das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur, d. h. es handelt sich bei der polaren smektischen Phase offenbar um eine SmCP_A-Phase .

Die Schichtabstände d wurden aus den Winkeln θ der Kleinwinkelreflexe bestimmt. Aus dem Verhältnis zwischen Schichtabstand d und der unter der Annahme eines Öffnungswinkels $\alpha = 120^\circ$ berechneten Moleküllänge L_{120° wurde nach $\cos \vartheta = \frac{d}{L_{120^\circ}}$ der Neigungswinkel ϑ der Moleküle innerhalb der Schichten abgeschätzt (Tab. 5.4). Die Untersuchung einer orientierten Probe von Verbindung **18h** erlaubte es, den Neigungswinkel der Moleküle direkt experimentell zu bestimmen. Aus den relativen Positionen der Schichtreflexe und den Maxima der diffusen Streuung wurde ein Neigungswinkel von $\vartheta \approx 40^\circ$ bestimmt. Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten Wert ($\vartheta \approx 42^\circ$) überein. Es ist deshalb anzunehmen, daß das zugrundeliegende Molekülmodell für die Abschätzung des d/L -Verhältnisses plausibel ist.

Tabelle 5.4. Moleküllänge L_{120° unter der Annahme eines Öffnungswinkels von $\alpha = 120^\circ$, Schichtabstand d und der berechnete Neigungswinkel ϑ der Moleküle.

Nr.	n	$L_{120^\circ}/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$\vartheta/^\circ$
18e	8	49,0	36,5	42
18f	9	50,8	37,7	42
18g	10	52,7	39,5	41
18h	11	54,5	40,7	42 (40*)
18i	12	56,3	42,5	41
18j	16	63,5	44,6	45

*Dieser Wert wurde experimentell an einer orientierten Probe bestimmt.

5.2.2. Die kurzkettigen Homologen **18a** . . . **18d**

Das Mesophasenverhalten der kurzkettigen Vertreter der homologen Reihe unterscheidet sich deutlich von dem der Homologen mit längeren Ketten. Beispielsweise können für Verbindung **18c** sowohl durch ihre Texturen als auch durch Kalorimetrie drei Mesophasen deutlich unterschieden werden. Die beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit erhaltene marmorierete Textur kennzeichnet die Hochtemperaturphase als nematische Phase. Zwischen geriebenen Glasoberflächen eine planare Textur erhalten, wobei der nematische Direktor parallel zu den Glasoberflächen ausgerichtet ist.

Werden die Glasoberflächen mit einer oberflächenaktiven Substanz behandelt, bildet die nematische Phase eine homöotrope Textur aus, d. h. der nematische Direktor steht senkrecht zu den Glasoberflächen. Interessanterweise bildet die nematische Phase spontan Domänen unterschiedlicher Händigkeit aus. Diese Domänen sind nicht fixiert und können durch mechanische Einwirkung oder Temperaturänderung verändert werden. Dieses Verhalten wurde bereits für nematische Phasen anderer gebogener Mesogene beschrieben (siehe Abschn. 5.2 und 5.3). Beim Abkühlen der marmorierten Textur tritt unterhalb von $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Texturänderung auf. Die Fluktuationen des Direktors, wie sie für die nematische Phase charakteristisch sind, verschwinden und eine fächerartige Textur bildet sich aus. Diese Textur zeigt aber keine typischen fokalkonischen Defekte. Andererseits bleibt die Textur der homöotrop orientierten nematischen Phase beim Abkühlen unter $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten und nur die Direktorfluktuationen verschwinden und einige *oily streaks* werden sichtbar. Das Auftreten der homöotropen Textur ist ein Indiz für eine uniaxiale Phase, welche vorläufig mit N_X bezeichnet wird. Beim weiteren Abkühlen bildet sich eine Mosaiktextur, die auf eine kolumnare Phase hindeutet.

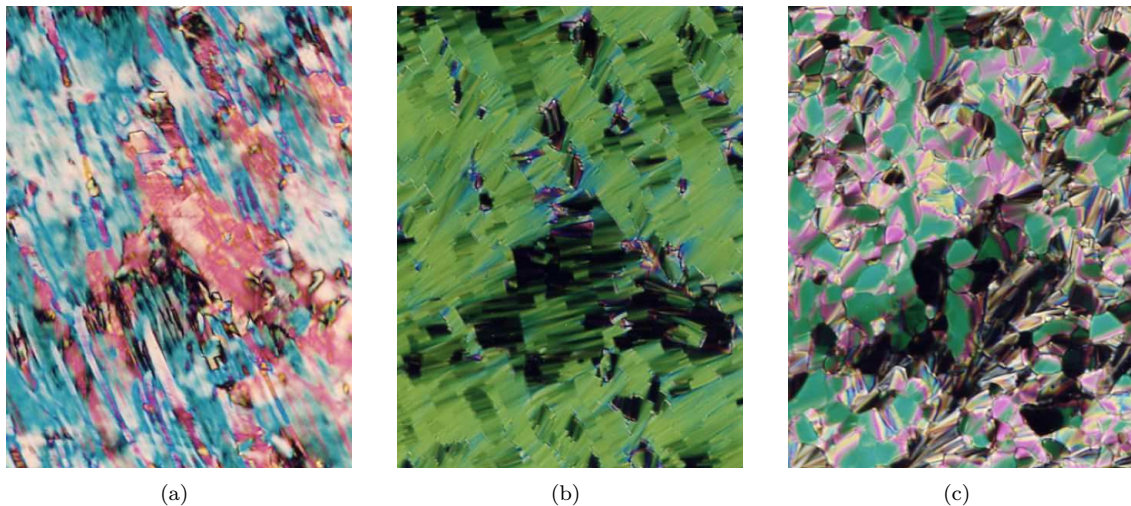


Abbildung 5.6. Texturen der Mesophasen von Verbindung **18c**: in der nematischen Phase, $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), in der N_X -Phase, $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) und in der kolumnaren Phase, $154\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c).

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden an orientierten Proben der Verbindung **18c** ausgeführt. Die Röntgenaufnahme der nematischen Probe zeigt folgende charakteristische Merkmale: eine diffuse sichelförmige Streuung auf dem Meridian im Kleinwinkelbereich (parallel zum orientierenden Magnetfeld) und eine diffuse sichelförmige Streuung auf dem Äquator in der Weitwinkelregion (Abb. 5.7a). Überraschenderweise zeigt das Röntgenbild beim Übergang in die N_X -Phase keine Veränderung. In der N_X -Phase zeigt die diffuse Kleinwinkelstreuung die Abwesenheit einer Fernordnung in Richtung des Moleküldirektors an, was der Annahme einer Schichtstruktur, die auf Grund der fächerartigen Textur vermutet wurde, widerspricht. Unterhalb einer definierten Temperatur ($157\text{ }^{\circ}\text{C}$), welche durch eine Umwandlungsenthalpie in der Kalorimeterkurve und durch eine Texturänderung (Ausbildung einer Mosaiktextur) gekennzeichnet ist, ändert sich das Röntgenbild (Abb. 5.7c). Die diffuse Weitwinkelstreuung bleibt unverändert, aber im Kleinwinkelbereich treten scharfe Reflexe auf, die sowohl auf als auch neben dem Meridian angeordnet sind.

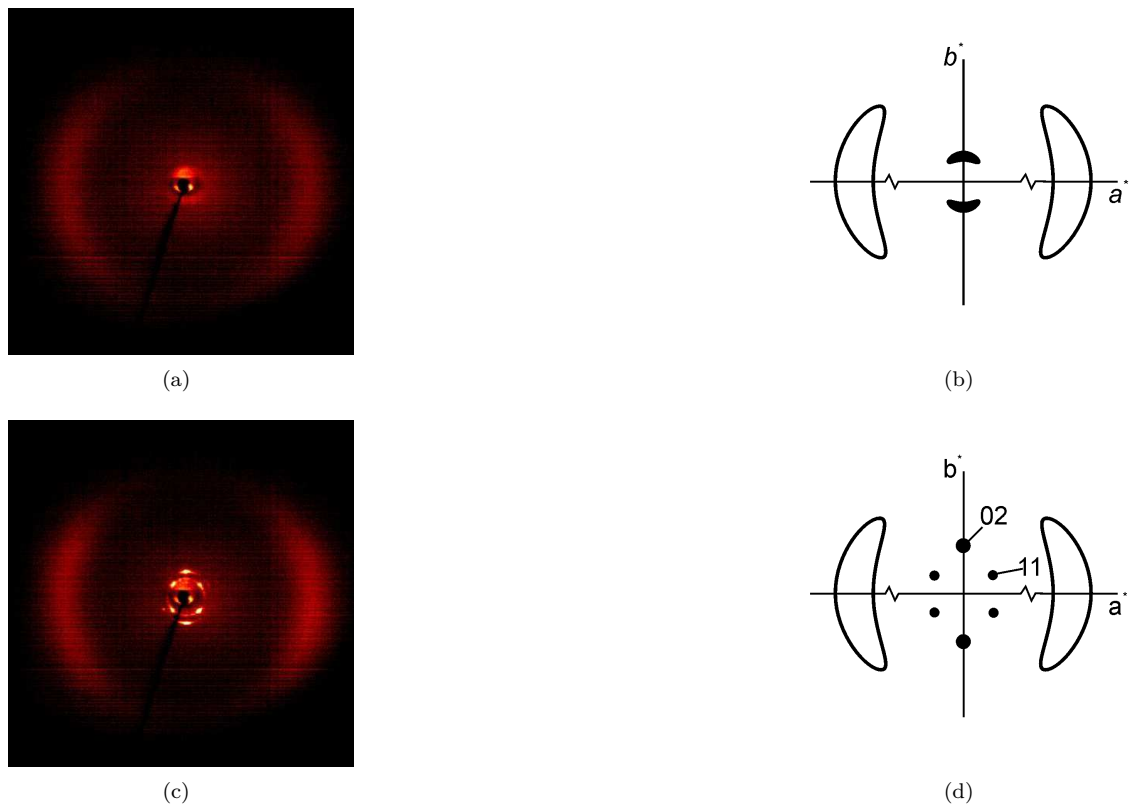


Abbildung 5.7. Weitwinkelstreuung der Verbindung **18c**: in der nematischen Phase und in der in der N_X -Phase (a, b) und in der kolumnaren Phase, Col_R (b, c).

Dieses Röntgenbild weist darauf hin, daß eine Periodizität senkrecht zur Schichtnormalen existiert. Dieses läßt sich durch eine rechteckige Zelle mit den Zellparametern $a = 42,5 \text{ \AA}$, $b = 44,5 \text{ \AA}$ beschreiben. Die Umwandlung der N_X -Phase in die kolumnare Phase ist reversibel, d. h. das Röntgenbild der N_X -Phase entsteht wieder, wenn die Probe aufgeheizt wird.

Verbindung **18b** zeigt ebenfalls die nematische Phase und die N_X -Phase, aber eine kolumnare Phase wurde nicht gefunden. Der Phasenübergang ist ähnlich wie für Verbindung **18c** sowohl kalorimetrisch als auch an Hand einer charakteristischen Texturänderung nachweisbar. Weiterhin sind ebenso die Röntgenbilder der nematischen Phase und der N_X -Phase der Verbindung **18b** identisch. Verbindung **18a** bildet gleichfalls beide nematische Phasen, aber die N_X -Phase kristallisiert sofort nach ihrer Bildung. Für Verbindung **18d** konnte nur die nematische Hochtemperaturphase beobachtet werden.

5.2.3. Diskussion

Die Vertreter der homologen Reihe mit kurzen terminalen Ketten bilden nematische Phasen und eine kolumnare Phase aus, während die Vertreter mit längeren Ketten eine $SmCP_A$ -Phase aufweisen. Es ist interessant, daß das Homologe mit mittlerer Kettenlänge (**18e**) sowohl eine nematische

Phase als auch eine SmCP_A -Phase ausbildet. Bisher wurde diese Polymorphie nur für einige wenige gebogene Mesogene beobachtet [70, 84].

Der herausragende Befund ist das Auftreten eines kalorimetrisch nachweisbaren Übergangs zwischen einer nematischen Phase und einer Phase, die eine SmA -ähnliche Textur aufweist, auf Grund der röntgenographischen Befunde jedoch als nematische Phase klassifiziert werden muß, da die Röntgenaufnahmen keine Änderung bis zur Umwandlung in die kolumnare Phase zeigen. Dies wurde mit verschiedenen Röntgenmethoden und unterschiedlichen Probenpräparationen überprüft, so daß durch kinetische Effekte verursachte Fehler ausgeschlossen sind. Das Profil der inneren diffusen Streumaxima wurde aus temperaturabhängigen Kleinwinkelaufnahmen erhalten. Die Halbwertsbreiten der diffusen Streuung zeigen keine signifikanten Änderungen bis zum Übergang in die kolumnare Phase. Das erlaubt es, die Korrelationslängen ξ nach Gl. 5.1 abzuschätzen:

$$\xi = \frac{2}{\Delta q} \quad (5.1)$$

wobei der Beugungsvektor q folgendermaßen definiert ist:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5.2)$$

Die erhaltenen Korrelationslängen von $\xi \approx 100 \text{ \AA}$ entsprechen ungefähr der doppelten Moleküllänge und sind für die Nahordnung innerhalb der nematischen Phase charakteristisch.

Bisher wurde in der Literatur nur über zwei Beispiele vergleichbaren Verhaltens berichtet. KÖLBEL *et al.* [85] präsentierten Bolaamphiphile mit starrem Biphenylkern, polaren 2,3-Dihydroxypropoxy-Gruppen an jedem Ende des Moleküls und einer zusätzlichen Alkylkette in lateraler Position. Bei einer bestimmten Länge der lateralen Alkylkette wird eine Mesophase beobachtet, welche die Texturen einer SmA -Phase aufweist, aber es wird statt der erwarteten Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich nur eine diffuse Streuung gefunden. In diesem Fall führt offensichtlich die zunehmende Größe der lateralen Kette zu einer Verzerrung der Schichten und zur Bildung räumlich ungeordneter Inhomogenitäten. ANTONIETTI *et al.* [86] beschrieben eine lamellare Phase eines Polyelektrolytkomplexes. Die Existenz stark verbreiteter Kleinwinkelreflexe weist dabei auf eine Unordnung in Richtung der Schichtnormalen, was durch eine starke Undulation der Stapel lamellarer Doppelschichten erklärt wurde.

Im hier diskutierten Fall der N_X -Phase wurde nachgewiesen, daß die Positionsordnung auf zwei Moleküllängen beschränkt ist. Das entspricht einer nematischen Ordnung innerhalb der N_X -Phase. Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse (Positionsordnung kurzer Reichweite, Umwandlungsenthalpie zwischen N und N_X -Phase, Dipolkompensation senkrecht zum Moleküldirektor in der N_X -Phase) wird folgendes Strukturmodell der N_X -Phase vorgeschlagen: In der nematischen Phase besitzen die Moleküle nur eine Orientierungsordnung der Moleküllängsachsen (Abb. 5.8a). In der N_X -Phase sind die Moleküle in Biegungsrichtung angeordnet und bilden Bündel unbestimmter Länge (Abb. 5.8b). Zwischen den Bündeln existiert nur eine Positionsnahordnung, welche der Ursprung der diffusen Kleinwinkelstreuung auf dem Meridian des Streubildes ist. Die Kompensation der Polarisation der einzelnen Bündel erfolgt offenbar durch eine antiparallele Anordnung derselben. Beim weiteren Abkühlen kommt es zu einer Fixierung der lateralen Abstände zwischen den

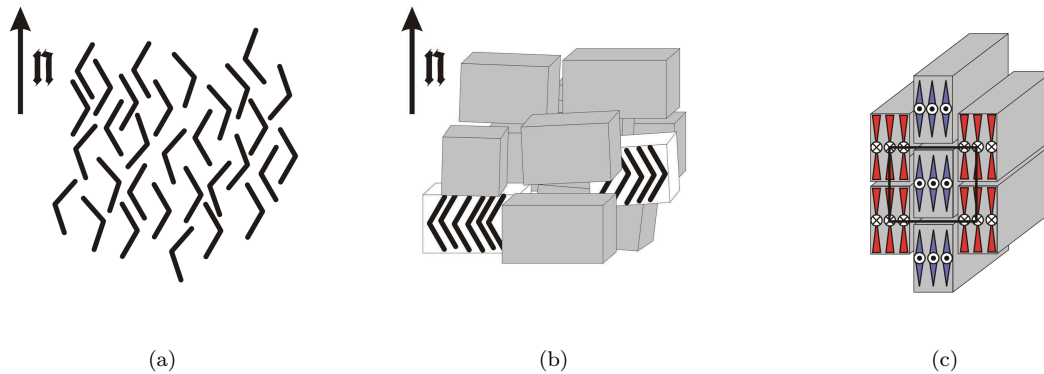


Abbildung 5.8. Modelle der nematischen Phase (a), der N_X -Phase (b) und der Col_r -Phase (c).

Bündeln und die Struktur bildet nun das zweidimensionale rechtwinklige Gitter der kolumnaren Phase (Abb. 5.8c).

Die N_X -Phase zeigt offenbar die strukturellen Merkmale einer kolumnaren nematischen Phase (N_{Col}), die für diskotische Moleküle beschrieben wurde [87, 88, 89], obwohl die Textur der N_{Col} -Phase von der Textur der N_X -Phase verschieden ist. In der N_{Col} -Phase sind die scheibenförmigen Moleküle durch intermolekulare Wechselwirkungen übereinander gestapelt und bilden dadurch ungeordnete Bündel (oder Spalten).

Wegen der beim Abkühlen beobachteten Phasensequenz $N_X \rightarrow Col_r$ liegt es nahe, die N_X -Phase als Vorstufe der folgenden kolumnaren Phase zu bezeichnen. Beim Übergang $N_X \rightarrow Col_r$ werden die Achsen der Bündel an den Gitterpunkten des zweidimensionalen Gitters fixiert.

Kapitel 6

Binäre Systeme

Normalerweise sind die Phasen, welche von Substanzen mit gebogener Molekülgestalt gebildet werden, deutlich von den klassischen Phasen calamitischer Flüssigkristalle zu unterscheiden. Bei einigen gebogenen Verbindungen wurden aber Übergänge zwischen SmCP-Phasen, nematischen und konventionellen smektischen Phasen (SmA, SmC) gefunden [57, 58, 70, 90, 91]. Diese Befunde warfen die Frage auf, ob solche Phasenübergänge in binären Systemen zwischen gebogenen und calamitischen Mesogenen auftreten können. Erste Voruntersuchungen an binären Systemen verliefen negativ, denn entweder waren die Gebiete dieser Phasen durch isotrope Bereiche oder breite heterogene Gebiete voneinander getrennt.

Bei einigen binären Systemen waren die Voruntersuchungen erfolgversprechend. Für diese Systeme wurden die isobaren Phasendiagramme aufgenommen. Dabei wurden interessante Polymorphievarianten nachgewiesen.

6.1. Binäre Systeme mit dem gebogenem Mesogen 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat]

6.1.1. 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat] **A**

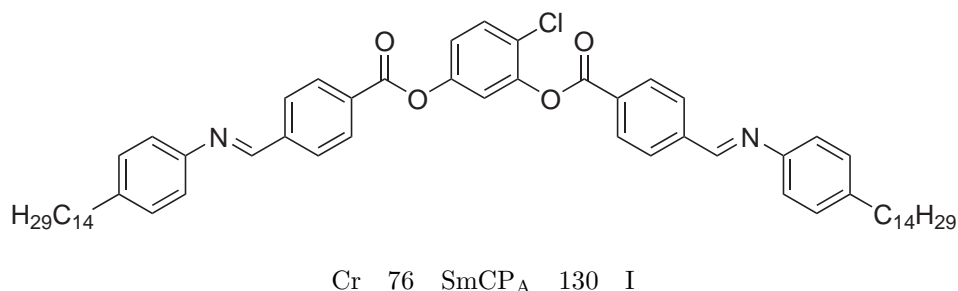


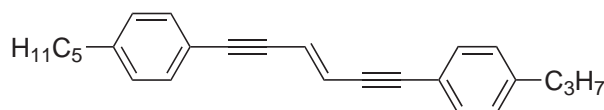
Abbildung 6.1. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **A**.

Die Synthese und Charakterisierung der Verbindung 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat] **A** erfolgte durch WEISSFLOG *et al.* [92]. Die Verbindung **A** (Abb. 6.1) weist in einem relativ breiten Temperaturintervall eine antiferroelektrische SmCP-Phase auf ($P_S =$

330 nC cm⁻²). Der elektrooptisch bestimmte Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten beträgt $\vartheta \approx 40^\circ$.

6.1.2. Das binäre System A/B¹

Die calamitische Mischungskomponente für das bananenförmige Mesogen **A** ist die calamitische Verbindung 1-(4-*n*-Pentylphenyl)-6-(4-*n*-Propylphenyl)-hexa-3-en-1,5-diin **B** (Abb. 6.2). Diese Verbindung weist innerhalb eines weiten Temperaturbereiches eine nematische Phase auf. Wie im Phasendiagramm zu erkennen ist, wird kein vollständiger Übergang zwischen der SmCP_A-Phase und der nematischen Phase beobachtet. Die heterogenen Bereiche sind stark verbreitert und innerhalb dieser besteht nur eine Koexistenz zwischen diesen Phasen.



Cr 64 N 150 I

Abbildung 6.2. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **B**.

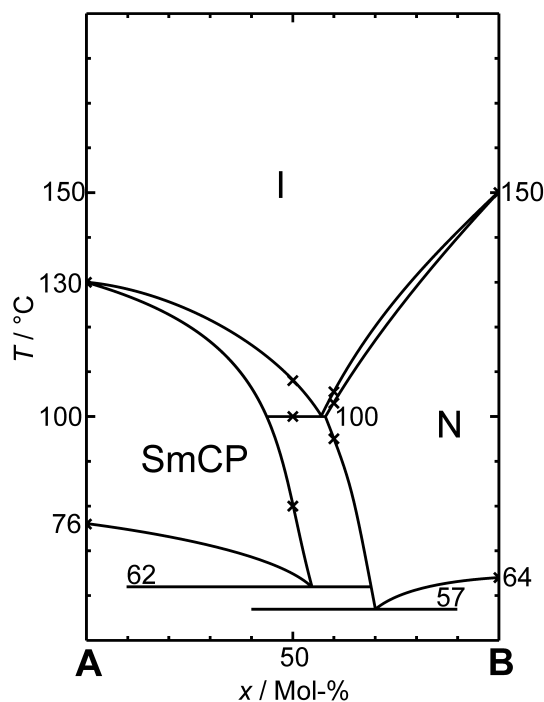
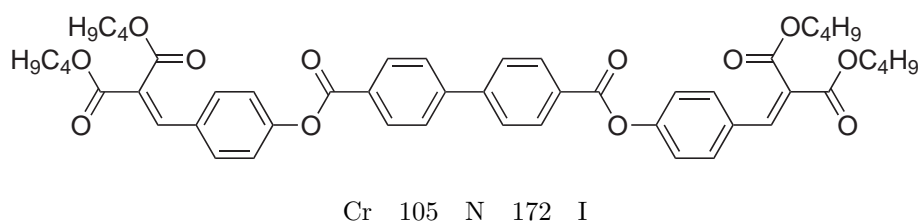
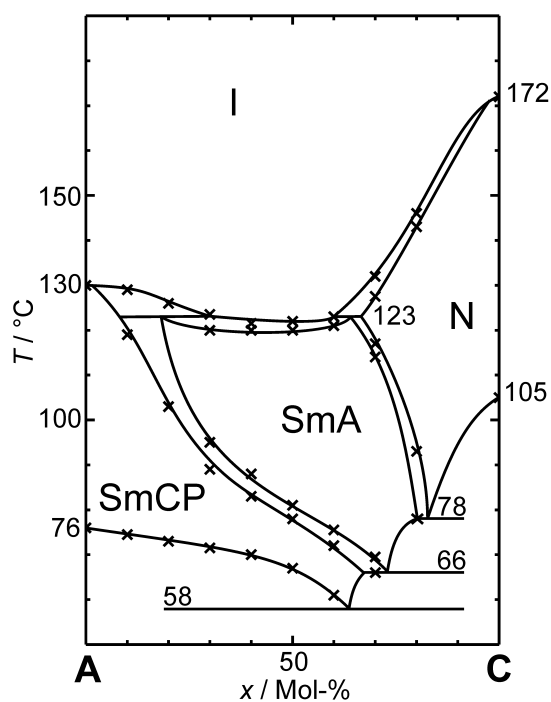


Abbildung 6.3. Isobares Phasendiagramm des binären Systems **A/B**.

¹ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: Transitions between the B₂ phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1039–1046.

6.1.3. Das binäre System A/C²

Das isobare Phasendiagramm des binären Systems A/C, in welchem die Doppelschwabenschwanzverbindung Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure-bis{4-[2,2-bis(*n*-butoxycarbonyl)ethenyl]phenylester} **C** [93] (Abb. 6.4) als Mischungspartner der gebogenen Verbindung **A** dient, zeigt Abb. 6.5. Verbindung **C** weist innerhalb eines breiten Temperaturintervalls eine nematische Phase auf.

Abbildung 6.4. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **C**.Abbildung 6.5. Isobares Phasendiagramm des binären Systems A/C.

Überraschenderweise beobachtet man zwischen den Bereichen der SmCP_A -Phase und der nematischen Phase den Phasenbereich einer SmA -Phase und es tritt an Stelle eines Phasenübergangs zwischen der nematischen und der SmCP_A -Phase eine Umwandlung $\text{SmA} \rightarrow \text{SmCP}_A$ in einem relativ

² SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: Transitions between the B_2 phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1039–1046.

breiten Konzentrationsbereich auf. Bei diesem Phasenübergang wandelt sich die Fächertextur der SmA-Phase (Abb. 6.6a) in eine für die SmCP_A-Phase typische unspezifische Textur um (Abb. 6.6). Wenn die SmA-Phase eine homöotrope Textur aufweist, dann bildet die SmCP_A-Phase eine Schliementextur aus. Die SmCP_A-Phase konnte durch elektrooptische und röntgenographische Messungen identifiziert werden.

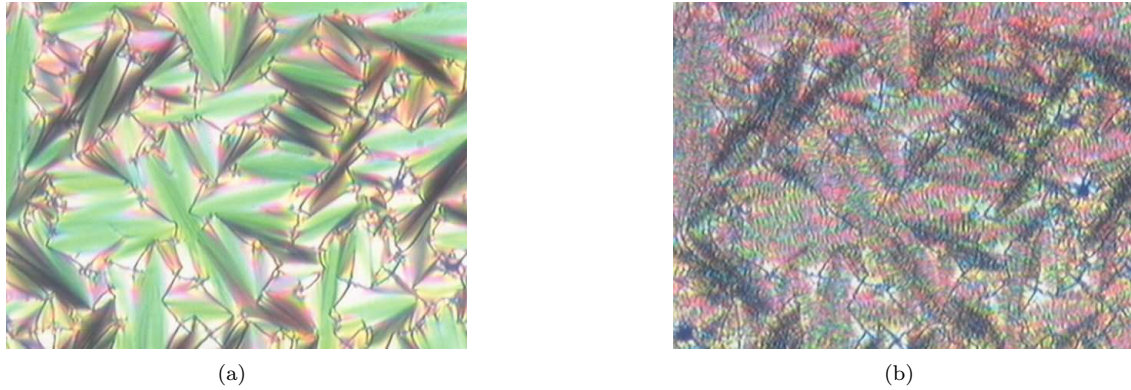


Abbildung 6.6. Texturen der Mischung **A/C** ($x_A = 70$ Mol-%): Fächertextur der SmA-Phase, 95 °C (a) und unspezifische Textur der SmCP_A-Phase, 75 °C (b).

Bei Anlegen eines ausreichend starken Feldes kann die Probe geschaltet werden. Die Texturen der geschalteten Zustände sind unabhängig von der Polarität des angelegten Feldes. Dieser Befund weist auf einen racemischen Grundzustand der SmCP_A-Phase hin. Die Stromantwort - zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung - entspricht einem antiferroelektrischem Grundzustand. Aus der Stromantwort wurde eine spontane Polarisation $P_S = 160 \text{ nC cm}^{-2}$ bestimmt, dies entspricht ungefähr dem halben Wert der spontanen Polarisation der reinen Verbindung **A** ($P_S = 330 \text{ nC cm}^{-2}$).

Die Röntgenaufnahmen der SmCP_A-Phase zeigen einen scharfen Reflex zusammen mit den höheren Ordnungen auf dem Meridian. Die Maxima der äußeren diffusen Streuung liegen außerhalb des



Abbildung 6.7. Weitwinkelstreuung der Mischung **A/C** ($x_A = 70$ Mol-%): In der SmA-Phase, 95 °C (a) und der SmCP_A-Phase, 75 °C (b).

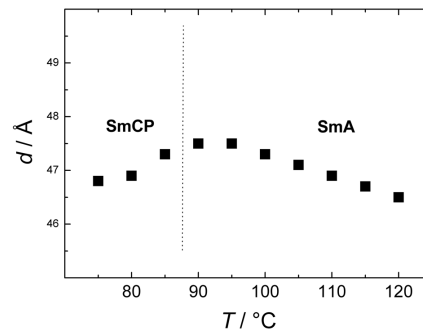


Abbildung 6.8. Der Schichtabstand d in Abhängigkeit von der Temperatur T für die Mischung **A/C** ($x_A = 70$ Mol-%).

Äquators, aber der erhaltene Neigungswinkel ist relativ klein ($\vartheta \approx 10^\circ$). In Abb. 6.8 ist der Schichtabstand d als Funktion der Temperatur dargestellt. Innerhalb der SmA-Phase steigt der d -Wert mit fallender Temperatur geringfügig an, während in der SmCP-Phase eine geringe Abnahme zu beobachten ist. Der d -Wert der SmCP_A-Phase von Verbindung **A** ($d = 46$ Å) ist kleiner als der d -Wert der SmCP-Phase der Mischung ($d \approx 47$ Å). Im Gegensatz dazu ist der Neigungswinkel der SmCP-Phase der reinen Verbindung **A** ($\vartheta = 39^\circ$) deutlich größer als in der Mischung.

In einem relative schmalen Konzentrationsbereich von ungefähr 22...32 Mol-% A wird die Phasensequenz SmA—N beobachtet. Der Übergang von der nematischen in die SmA-Phase wurde röntgenographisch an einer Mischung mit 30 Mol-% **A** röntgenographisch verfolgt. Die charakteristischen Aufnahmen der Mesophasen zeigt Abb. 6.9.



Abbildung 6.9. Weitwinkelstreuung der Mischung **A/C** ($x_A = 30$ Mol-%): nematische Phase, 123 °C (a) und SmA-Phase, 80 °C (b).

Die Auftreten der SmA-Phase im Mischphasengebiet läßt sich mit der Ausbildung einer „filled phase“ erklären, wobei die Doppelschwanzmoleküle eine Wirtsmatrix für die deutlich kleineren gebogenen Moleküle bilden [94]. Das Auftreten der SmCP-Phase in einem weiten Konzentrationsbereich hingegen ist überraschend, da die Polarisation der smektischen Schichten eine kollektive Eigenschaft ist, die auf der gleichförmigen Ausrichtung der Polarisationsvektoren der

(gebogenen) Moleküle beruht. Dieser Ausrichtung sollten sterische Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und den Molekülen, welche die Wirtsmatrix bilden, entgegenwirken. Offensichtlich ist diese sterische Hinderung bei tieferen Temperaturen und höheren Konzentrationen an **A** nicht stark genug, um die Ausbildung einer polaren Anordnung der gebogenen Moleküle innerhalb der smektischen Schichten zu verhindern.

6.1.4. Das binäre System **A/D**³

Die Verbindung 2-(4-*n*-Nonyloxy-phenyl)-5-(4-*n*-dodecyl-phenyl)-1,3,4-thiadiazol **D** [95] bildet eine SmC-Phase in einem weiten Temperaturbereich (Abb. 6.10). Im binären System **A/D** werden, wie es dem isobaren Phasendiagramm (Abb. 6.11) zu entnehmen ist, bei mittleren Konzentrationen eine SmA-Phase und eine nematische Phase induziert. In verschiedenen Konzentrationsbereichen können deshalb unterschiedliche Phasensequenzen beobachtet werden.

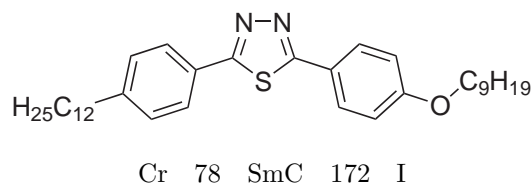


Abbildung 6.10. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **D**.

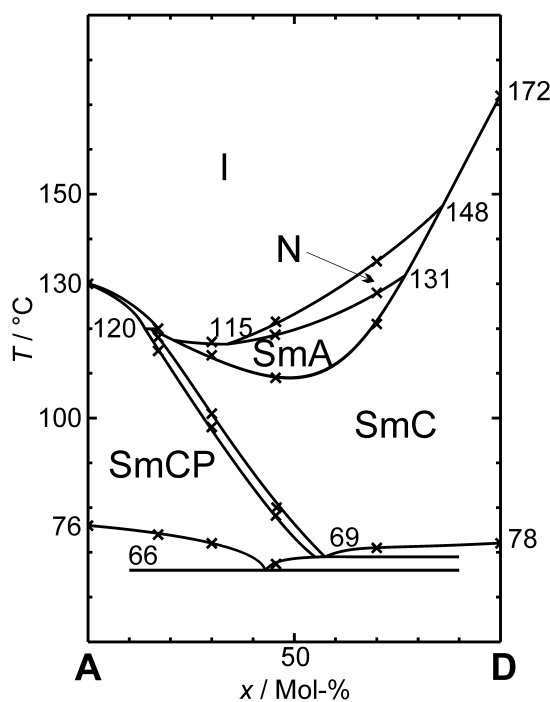


Abbildung 6.11. Isobares Phasendiagramm des binären Systems **A/D**.

Bei hohen Konzentrationen von **A** (78...80 Mol-%) tritt die Phasenumwandlung SmCP_A—SmC auf. Zwischen 68 und 78 Mol-% **A** wird die Phasensequenz SmCP_A—SmC—SmA beobachtet,

³ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: Transitions between the B₂ phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1039–1046.

während die Polymorphie $\text{SmCP}_A\text{—SmC—SmA—N}$ an Proben mit einer Konzentration zwischen 45 und 63 Mol-% **A** gefunden wird. Diese interessante Polymorphievariante, welche zuerst für zwei reine gebogene Verbindungen gefunden wurde [57, 70], kann an Hand der charakteristischen Texturen der Mesophasen erkannt werden. Abbildung 6.12a zeigt die marmorierte Textur der nematischen Phase einer Mischung mit 54 Mol-% **A**. Beim Abkühlen wandelt sich die marmorierte Textur in die Fächertextur der SmA-Phase um (Abb. 6.12b). Die SmC-Phase erscheint als durchbrochene Fächertextur (Abb. 6.12c) und die SmCP_A -Phase zeigt eine unspezifische Textur (Abb. 6.12d).

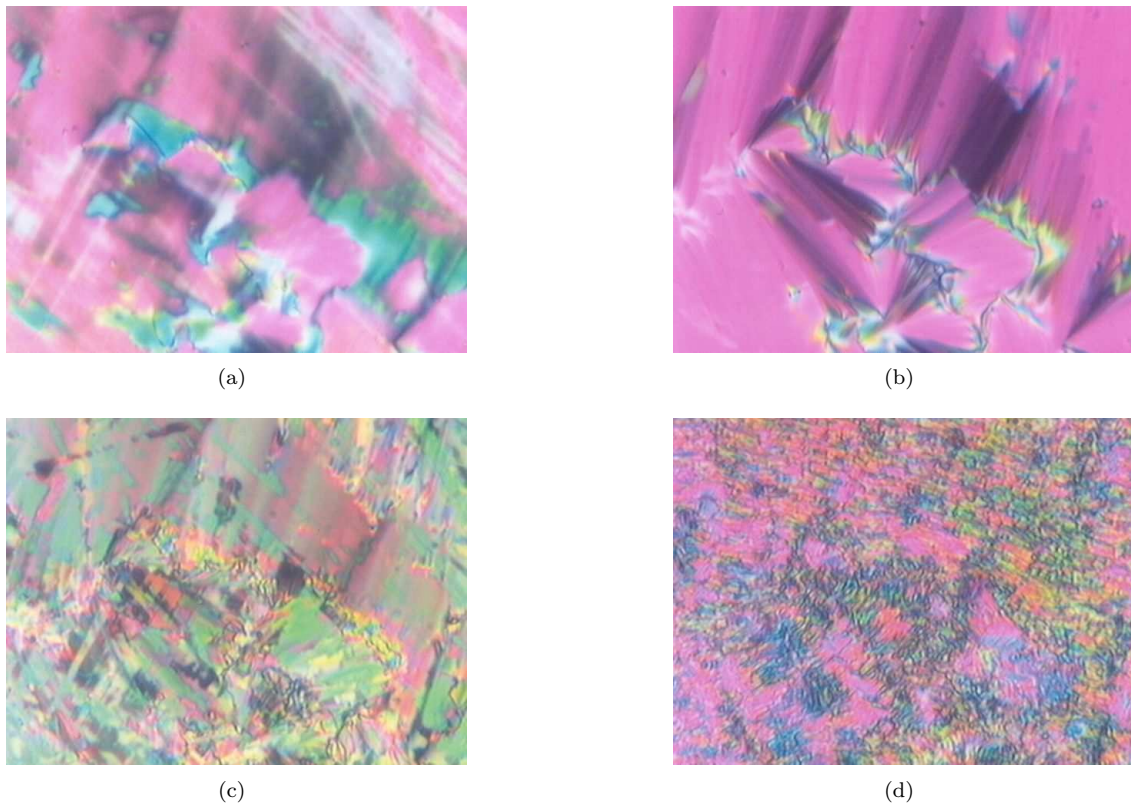


Abbildung 6.12. Texturen der Mischung **A/D** ($x_A = 54$ Mol-%): Marmorierte Textur der N-Phase, 124 °C (a), Fächertextur der SmA-Phase, 122 °C (b), durchbrochene Fächertextur der SmC-Phase, 85 °C (c) und unspezifische Textur der SmCP_A -Phase 74 °C (d).

Die vier auftretenden Mesophasen unterscheiden sich ebenfalls in ihrem elektrooptischen Verhalten. In der nematischen Phase werden elektrohydrodynamische Instabilitäten mit ein- und zweidimensionalen Domänenmustern beobachtet. Die SmA-Phase zeigt keine Stromantwort. Die SmC-Phase weist einen FREDERICKSZ-Übergang, begleitet von elektrohydrodynamischen Prozessen, auf. In der Tieftemperaturphase beginnt das Schalten oberhalb einer Schwellenfeldstärke von $E_{\text{th}} = 2,5 \dots 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, die deutlich geringer als die der reinen Verbindung **A** ist ($E_{\text{th}} = 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$). Die Texturen der Schaltzustände unterscheiden sich bei verschiedenen Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes. Die erhaltene Stromantwortkurve weist zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung auf und deutet damit auf einen antiferroelektrischen Grundzustand,

welcher in die ferroelektrischen Zustände geschaltet wird. Die spontane Polarisation erreicht Werte von $P_S \approx 230 \text{ nC cm}^{-2}$.

Abb. 6.13 zeigt für eine Mischung mit 54 Mol-% **A** die Aufnahmen der Weitwinkelstreuung orientierter Proben der auftretenden smektischen Phasen. In der SmA-Phase sind die Maxima der diffusen Streuung auf dem Äquator lokalisiert und die Kleinwinkelreflexe befinden sich auf dem Meridian. Die Aufnahme der SmC-Phase ist sehr ähnlich, nur eine kleine Verbreiterung der Maxima und eine daraus abgeleitete Aufspaltung der diffusen Streuung ist zu beobachten, die einen Neigungswinkel der Moleküle anzeigt. Dieser beträgt $\vartheta \approx 15^\circ$ und ist damit deutlich kleiner als der Neigungswinkel der reinen Verbindung ($\vartheta \approx 38^\circ$).

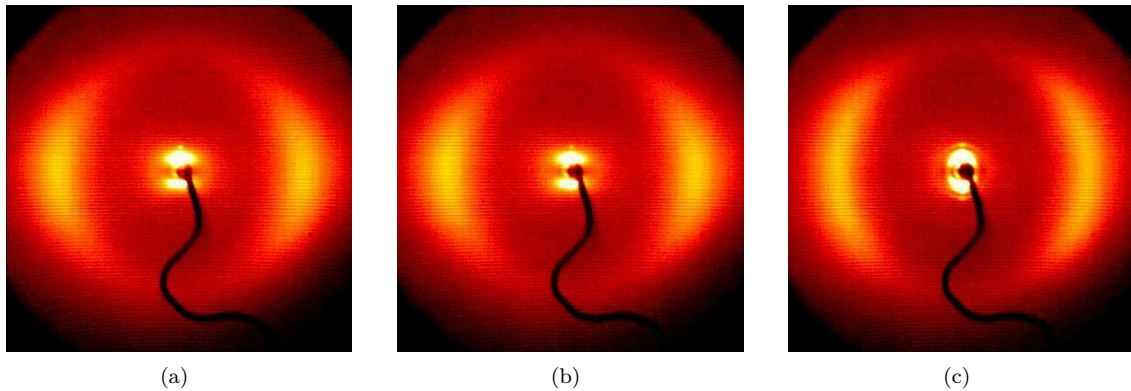


Abbildung 6.13. Weitwinkelstreuung der Mischung **A/D** ($x_A = 54 \text{ Mol-\%}$): in der SmA-Phase, $115 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), in der SmC-Phase, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) und in der SmCP_A-Phase, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (c).

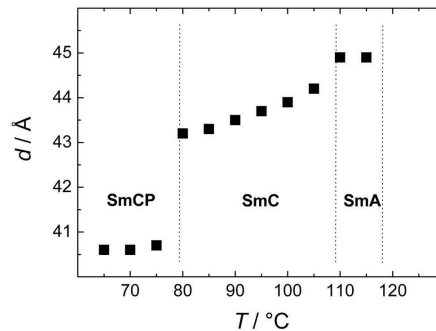
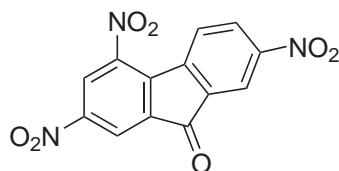


Abbildung 6.14. Der Schichtabstand d in Abhängigkeit von der Temperatur T für die Mischung **A/D** ($x_A = 54 \text{ Mol-\%}$).

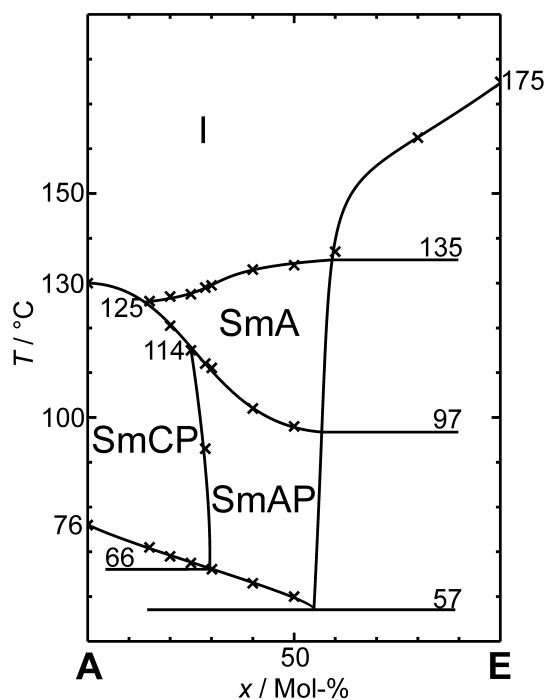
Abb. 6.14 zeigt den Schichtabstand d als Funktion der Temperatur. In der SmA-Phase beobachtet man mit fallender Temperatur eine leichte Zunahme des d -Wertes. In der SmC Phase verringert sich der d -Wert, was mit der zunehmenden Neigung der Moleküle zu erklären ist. Beim Übergang in die SmCP_A-Phase tritt eine sprunghafte Abnahme des Schichtabstandes d auf, die offensichtlich das Ergebnis einer stärkeren Neigung der Moleküle ist. In der SmCP_A-Phase der Mischung ist der Schichtabstand deutlich kleiner als für die reine Substanz **A**.

6.1.5. Das binäre System **A/E**⁴

Mischungskomponenten des binären Systems **A/E** sind die bananenförmige Verbindung **A** und die nichtmesogene Elektronenakzeptorverbindung 2,4,7-Trinitrofluorenon **E** (Abb. 6.15).



Cr 175 I

Abbildung 6.15. Strukturformel und Schmelzverhalten der Verbindung **E**.Abbildung 6.16. Isobares Phasendiagramm des binären Systems **A/E**

Die Abb. 6.16 zeigt das Phasendiagramm des binären Systems. Zwischen 45 und 85 Mol% der Verbindung **A** wird eine SmA-Phase induziert, was offensichtlich das Ergebnis einer Elektronen-Donor-Akzeptor(EDA)-Wechselwirkung ist. Darauf deutet die intensiv gelb-braune Färbung der Mischphase hin, während die reinen Verbindungen farblos (Verbindung **A**) oder gelb (Verbindung **E**) sind. Die SmA-Phase kann an Hand der Fächertextur oder der homöotropen Textur erkannt

⁴ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.: Evidence for a polar biaxial SmA phase (C_{PA}) in the sequence SmA- C_{PA} -B₂. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 1331-1334.

werden. In Mischungen mit Konzentrationen zwischen 72 und 85 Mol-% Verbindung **A** kann beim Abkühlen der SmA-Phase ein Phasenübergang beobachtet werden. Bei diesem Übergang wandelt sich die Fächertextur in eine unspezifische Textur um, während die homöotrope Textur eine Schlierentextur annimmt.

Die Röntgenaufnahmen an orientierten Proben zeigen, daß in der Tieftemperaturphase die Moleküle innerhalb der Schichten geneigt sind. Ebenso weist die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d für eine Mischung der Konzentration 85 Mol-% **A** (Abb. 6.17a) auf eine Neigung der Moleküle hin. Es gibt einen kleinen Abfall des d -Wertes von ungefähr 1 Å bei diesem Übergang, hingegen ist der d -Wert im Bereich der Tieftemperaturphase nahezu konstant. Aus dem Verhältnis der d -Werte der SmA-Phase und der Tieftemperaturphase kann ein Neigungswinkel von $\vartheta \approx 13^\circ$ berechnet werden. Andererseits ist das elektrooptische Schaltverhalten charakteristisch für eine SmCP-Phase. Die untersuchte SmCP-Phase besitzt einen antiferroelektrischen Grundzustand, der in die ferroelektrischen Zustände geschaltet werden kann (SmCP_A).

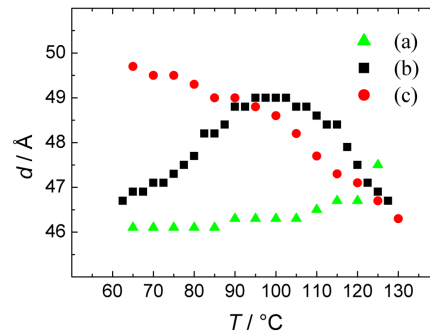


Abbildung 6.17. Die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d des binären Systems **A/E**: $x_A = 85$ Mol-% (a); $x_A = 70$ Mol-% (b) und $x_A = 71,5$ Mol-% (c).

Im Konzentrationsbereich zwischen 47 und 70 Mol-% **A** wird ebenfalls eine Phasenumwandlung beim Abkühlen der SmA-Phase beobachtet. Aber in diesem Fall bleibt die Fächertextur nahezu unverändert, nur unregelmäßige feine Streifen parallel zu den smektischen Schichten treten auf. Andererseits wandelt sich die homöotrope Textur in eine schwach doppelbrechende und stark fluktuierende Schlierentextur um, was auf eine biaxiale smektische Phase hinweist.

Aus der Röntgenaufnahme einer orientierten Probe folgt, daß sich die Maxima der diffusen Streuung wie in der SmA-Phase auf dem Äquator befinden. Dies zeigt, daß in der biaxialen Phase die Moleküllängsachsen im Mittel senkrecht zu den Schichtebenen stehen.

In einer Mischung mit 70 Mol-% **A** steigt der d -Wert der SmA-Phase mit abnehmender Temperatur leicht an (Abb. 6.17b). Beim Übergang von der SmA-Phase in die Tieftemperaturphase nimmt der d -Wert weiter zu. Dieses Verhalten ist offenbar durch eine zunehmende Streckung der terminalen Alkylketten bedingt. Im Gegensatz zur SmA-Phase läßt sich diese biaxiale smektische Phase mit einem elektrischen Feld schalten. Beim Anlegen eines Feldes an die Fächertextur der biaxialen smektischen Phase ändert sich die Doppelbrechung (und damit die Interferenzfarbe) und die Streifen innerhalb der Fächer verschwinden. Die Textur des geschalteten Zustandes ist

unabhängig von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes (Abb. 6.18). Es wurden zwei Strompeaks je Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung registriert. Dies deutet auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hin. Aus den experimentellen Daten läßt sich ableiten, daß die Tieftemperaturphase die antiferroelektrische Variante einer polaren biaxialen SmA-Phase (SmAP) ist, welche von BRAND *et al.* [14] theoretisch vorhergesagt wurde. In dieser Phase haben die Schichten C_{2V} -Symmetrie, während in der SmCP-Phase C_2 -Symmetrie herrscht.

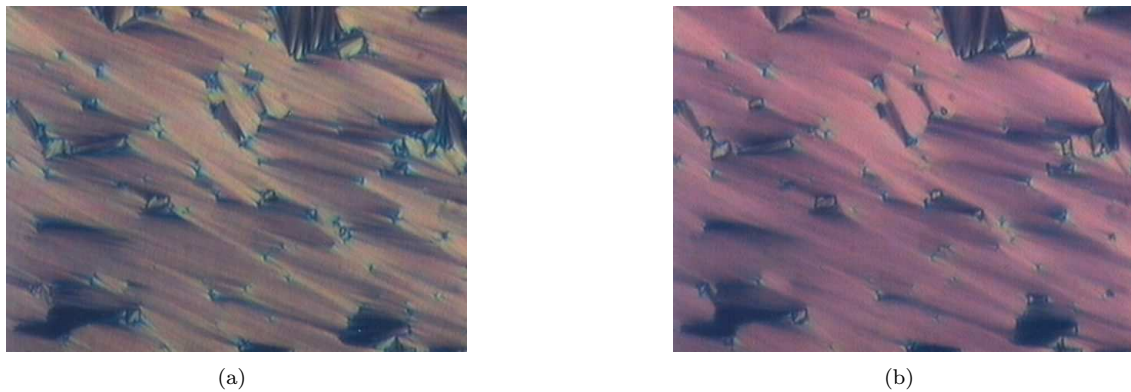


Abbildung 6.18. Texturen der SmAP_A-Phase der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%): Im Grundzustand bei $E = \pm 0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und im geschalteten Zustand bei $E = \pm 7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b). $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

In einem begrenzten Konzentrationsbereich ($x_A \approx 70,5 \dots 72$ Mol-%) wurde die neue Phasensequenz SmCP_A—SmAP_A—SmA nachgewiesen. Übergänge SmA \rightarrow SmAP_A und SmAP_A \rightarrow SmCP_A sind von deutlichen Änderungen der Texturen begleitet. Am Phasenübergang SmA \rightarrow SmAP_A erfolgt die Umwandlung der homöotropen in eine schwach doppelbrechende, stark fluktuierende Schlierentextur, während die Fächertextur nahezu unverändert bleibt (Abb. 6.19a und b). Am Phasenübergang SmAP_A \rightarrow SmCP_A wandelt sich die Fächertextur in eine unspezifische Fächertextur um. Die Schlierentextur wird stärker doppelbrechend und die Fluktuationen verschwinden (Abb. 6.19b und c).

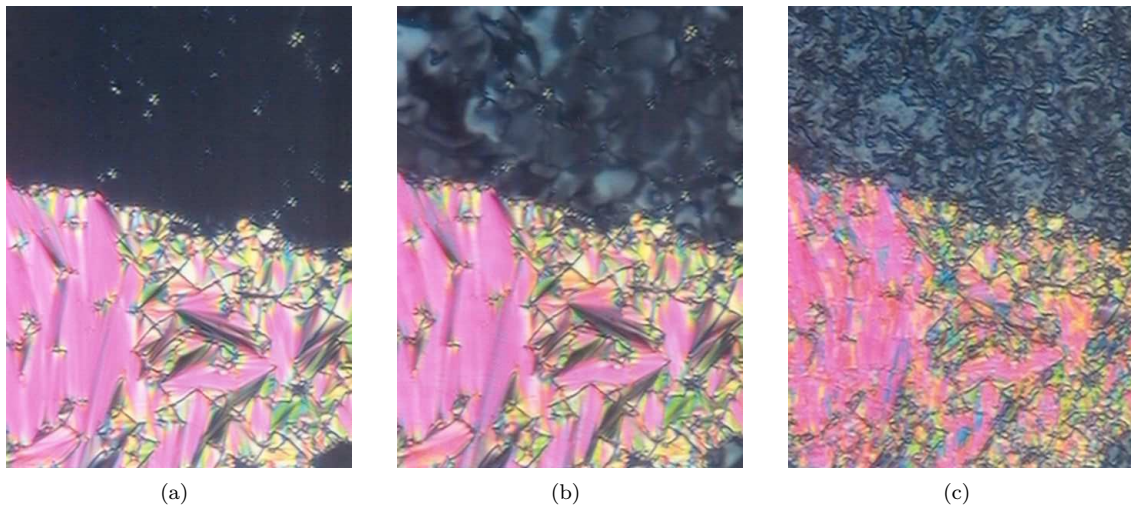


Abbildung 6.19. Texturen der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%): SmA, 115 °C (a); SmAP_A, 96 °C (b) und SmCP_A, 75 °C (c).

Röntgenuntersuchungen und elektrooptische Messungen bestätigen diese ungewöhnliche Phasensequenz. Die Röntgenaufnahmen orientierter Proben sind für die SmA- und SmAP_A-Phase nahezu identisch. (Abb. 6.20a und b) In der Röntgenaufnahme der SmCP_A-Phase sind die Maxima der äußeren diffusen Streuung leicht vom Äquator verschoben (Abb. 6.20c).

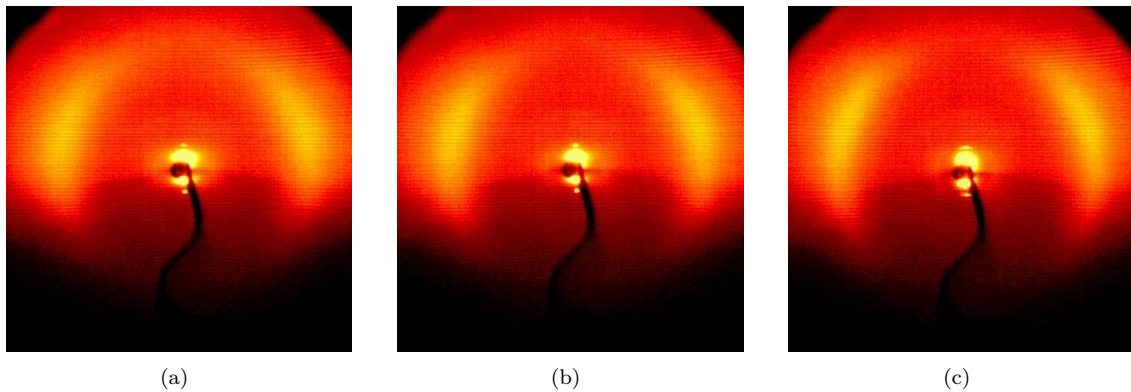


Abbildung 6.20. Weitwinkelstreuung der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%): SmA, 120 °C (a); SmAP_A, 100 °C (b) und SmCP_A, 65 °C (c).

Abb. 6.17c zeigt den d -Wert dieser Mischung (71,5 Mol-% **A**) als Funktion der Temperatur. In der SmA-Phase steigt der d -Wert kontinuierlich mit abnehmender Temperatur. Im Bereich der SmAP_A-Phase ist der d -Wert nahezu konstant. Beim Übergang in die SmCP_A-Phase tritt ein kontinuierlicher Abfall von d auf, der offenbar auf die Neigung der gebogenen Moleküle innerhalb der smektischen Schichten zurückzuführen ist. Bei einer Temperatur von 60 °C kann ein Neigungswinkel von $\vartheta = 16^\circ$ unter Verwendung der Gleichung $\cos \vartheta = \frac{d_{\text{SmAP}}}{d_{\text{SmCP}}}$ abgeschätzt werden. In der SmCP_A-Phase sind die Texturen der elektrooptischen Schaltzustände unterschiedlich für entgegen-

gesetzte Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes, was eine antikline chirale Struktur anzeigt (Abb. 6.21). Aus der feldinduzierten Rotation der Extinktionskreuze kann ein Neigungswinkel von $\vartheta = 15^\circ$ bestimmt werden, der gut mit dem Wert aus den Röntgenmessungen übereinstimmt. Die Schaltzustände der SmAP_A -Phase hingegen sind unabhängig vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes. Für beide Phasen (SmAP_A und SmCP_A) wird eine Stromantwortkurve mit zwei Peaks je Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung gefunden, d. h. beide Phasen weisen einen antiferroelektrischen Grundzustand auf (Abb. 6.22a und b). Beim Übergang $\text{SmAP}_A \rightarrow \text{SmCP}_A$ steigt die spontane Polarisation P_S kontinuierlich an (Abb. 6.23).

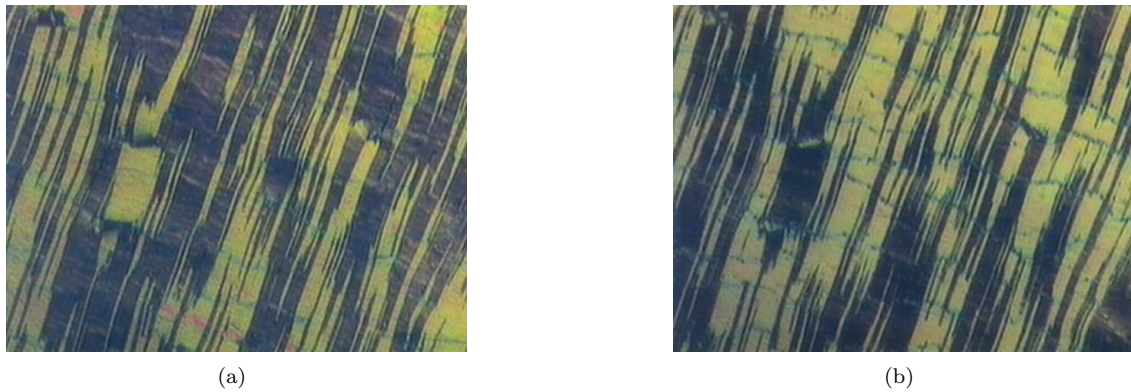


Abbildung 6.21. Texturen der ferroelektrischen Schaltzustände der SmCP_A -Phase der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%): $E = +8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und $E = -8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b). $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$

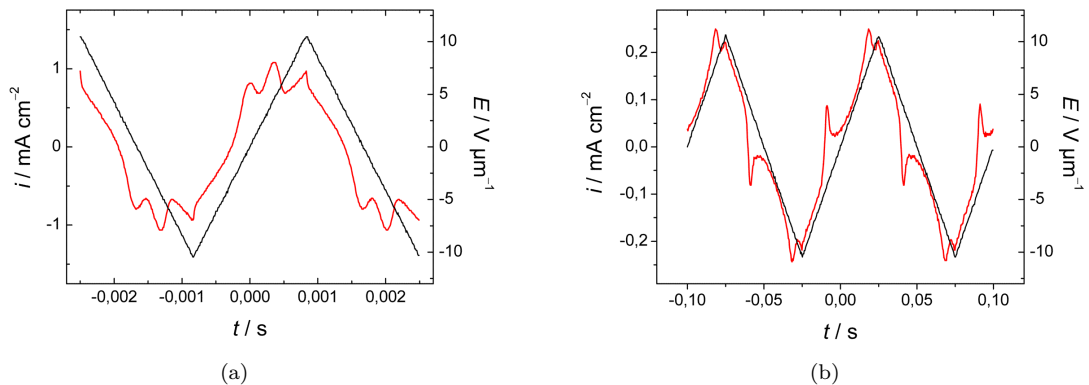


Abbildung 6.22. Stromantwort in der SmAP_A -Phase ($T = 101 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 300 \text{ Hz}$) (a) und in der SmCP_A -Phase ($T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, $f = 10 \text{ Hz}$) (b) der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%).

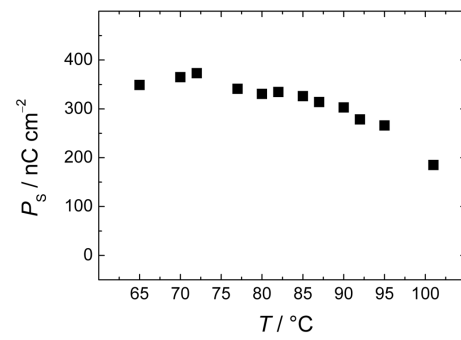
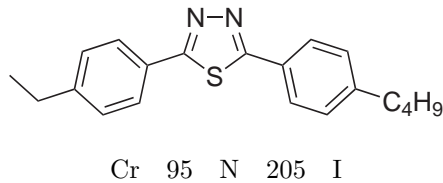
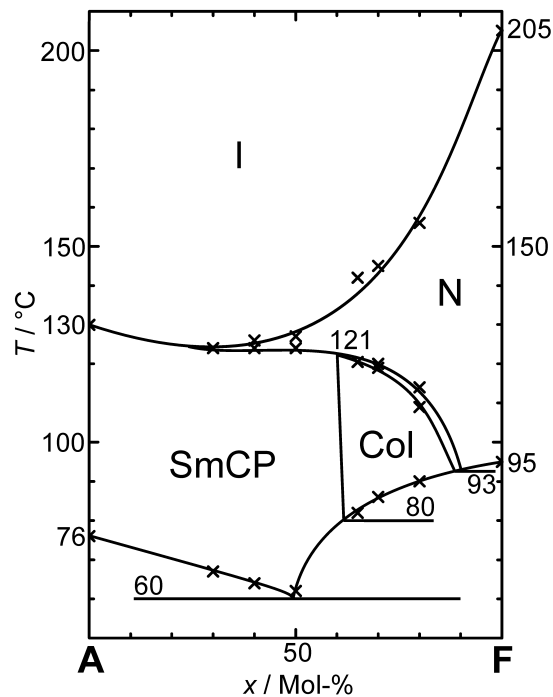


Abbildung 6.23. Die Polarisation in den polaren Mesophasen der Mischung **A/E** ($x_A = 71,5$ Mol-%) als Funktion der Temperatur.

6.1.6. Das binäre System **A/F**

Mischungspartner der bananenförmigen Verbindung **A** ist die kalamitische Verbindung 2-(4-*n*-Butylphenyl)-5-(4-ethylphenyl)-1,3,4-thiadiazol **F**, die eine nematische Phase innerhalb eines mehr als 100 K umfassenden Temperaturbereiches aufweist (Abb. 6.24). Das isobare Phasendiagramm des binären Systems zeigt Abb. 6.25.

Abbildung 6.24. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **F**.Abbildung 6.25. Isobares Phasendiagramm des binären Systems **A/F**.

Im Konzentrationsbereich von 15...35 Mol-% erscheint beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine charakteristische marmorierte Textur, die auf eine nematische Phase hinweist (Abb. 6.26a). Die marmorierte Textur weicht dann beim weiteren Abkühlen einer Mosaiktextur, die typisch für kolumnare Phasen ist (Abb. 6.26b).



Abbildung 6.26. Texturen der Mischung **A/F** ($x_A = 30$ Mol-%): Marmorierte Textur der nematischen Phase, 130 °C (a) und Mosaiktextur der kolumnaren Phase, 100 °C (b).

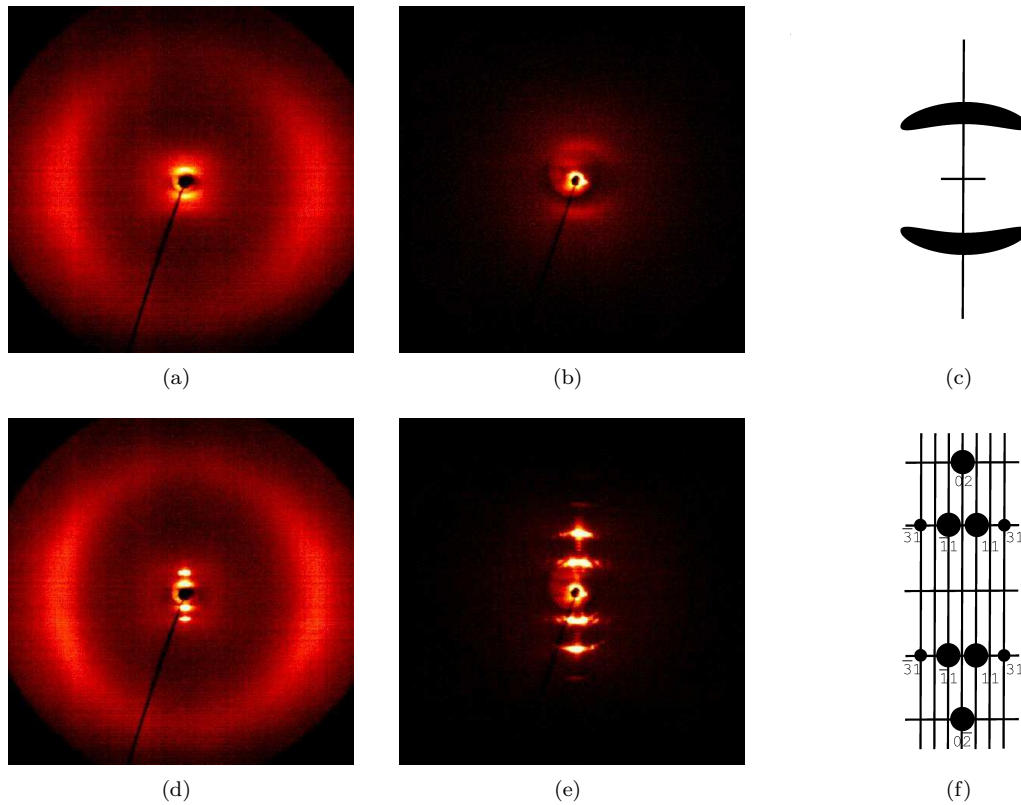
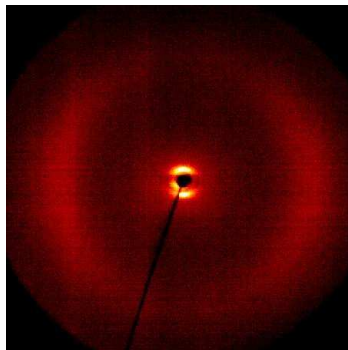


Abbildung 6.27. Weitwinkel- und Kleinwinkelstreuung mit schematischer Darstellung des Kleinwinkelbereichs und Indizierung der Reflexe: In der nematischen Phase (a, b, c) und in der kolumnaren Phase (d, e, f) der Mischung **A/F** ($x_A = 30$ Mol-%).

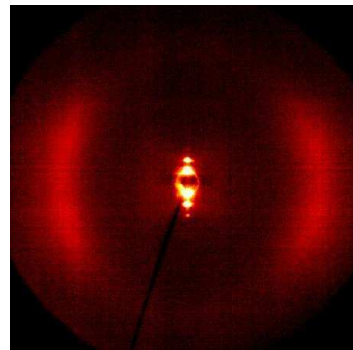
Die Röntgenstreuung einer orientierten Probe mit 30 Mol-% zeigt in der Hochtemperaturphase eine diffuse Streuung auf dem Meridian im Kleinwinkelbereich und senkrecht dazu eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich, was für eine nematische Phase typisch ist (Abb. 6.27a und b). Beim weiteren Abkühlen weicht die diffuse Kleinwinkelstreuung scharfen Reflexen, die sowohl auf als auch neben dem Meridian angeordnet sind, während die diffuse Weitwinkelstreuung verbreitert ist (Abb. 6.27d und e). Indiziert man diese Reflexe unter der Annahme eines rechtwinkligen Gitters (Abb. 6.27f)

ergeben sich für die kolumnare Phase folgende Gitterparameter: $a = 223,7 \text{ \AA}$; $b = 59,5 \text{ \AA}$; $\gamma = 90^\circ$, wobei die Moleküle zur b -Achse um einen Winkel von $\vartheta = 18^\circ$ geneigt sind.

Die nematische Phase bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit einer Probe mit 45 Mol-% **A** eine typische marmorierte Textur aus. Beim weiteren Abkühlen wandelt sich diese Textur in eine glatte Fächertextur mit wenigen unregelmäßigen feinen Querstreifen um. Orientierte Proben zeigen unterhalb des Klärpunktes die typische Streuung der nematischen Phase (Abb. 6.28a). Beim weiteren Abkühlen beobachtet man einen scharfen Reflex und dessen höhere Ordnungen im Kleinwinkelbereich, was eine einfache Schichtstruktur der Mesophase anzeigt (Abb. 6.28b). Aus der verbreiterten diffusen Weitwinkelstreuung läßt sich ein Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten von $\vartheta \approx 14^\circ$ bei 115°C ableiten. Der Neigungswinkel wird beim weiteren Abkühlen geringfügig größer und beträgt $\vartheta \approx 16^\circ$ bei 85°C .



(a)



(b)

Abbildung 6.28. Weitwinkelstreuung der Mischung **A/F** ($x_A = 45 \text{ Mol-\%}$): In der nematischen Phase, 126°C (a) und in der SmCP_A -Phase, 85°C (b).

Mittels elektrooptischer Untersuchungen ist für die Tieftemperaturphase ein polares Schalten nachweisbar. Diese weist einen antiferroelektrischen Grundzustand auf und kann deshalb unter Beachtung der röntgenographischen Daten als SmCP_A -Phase identifiziert werden. Daraus ergibt sich für die untersuchte Probe beim Abkühlen die Phasensequenz $\text{N} \rightarrow \text{SmCP}_A$. Mischungen mit $\geq 60 \text{ Mol-\%}$ der Komponente **A** zeigen ausschließlich eine SmCP_A -Phase, wie sie auch für die reine Verbindung **A** gefunden wird.

6.2. Ein binäres System mit dem gebogenem Mesogen 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat]

6.2.1. 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] **A'**

Die Verbindung 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] **A'**, die von WEISSFLOG *et al.* [96] erstmals beschrieben wurde, weist nur eine nematische Phase auf (Abb. 6.29).

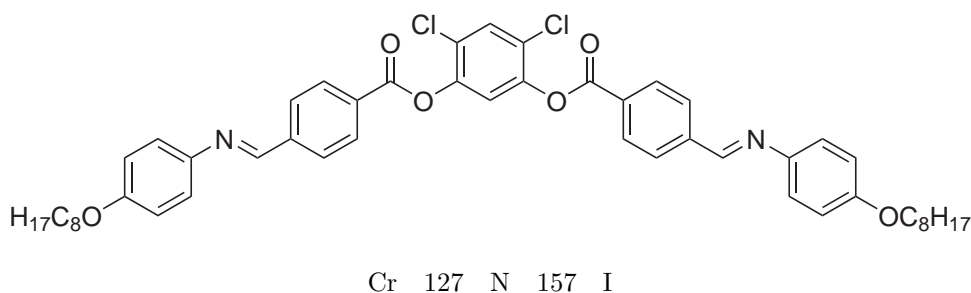


Abbildung 6.29. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **A'**.

6.2.2. Das binäre System **A'/G**

Als Mischungspartner der gebogenen Verbindung **A'** wurde die kalamitische Verbindung 2-(4-*n*-Decyloxy-phenyl)-5-(4-ethyl-phenyl)-1,3,4-thiadiazol **G** verwendet. In einem weiten Temperaturbereich von $\Delta T = 71$ K weist diese Verbindung eine SmC-Phase auf. Das Phasendiagramm des binären Systems wird in Abb. 6.31 gezeigt.

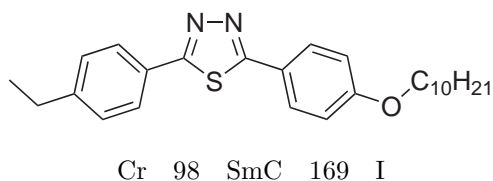
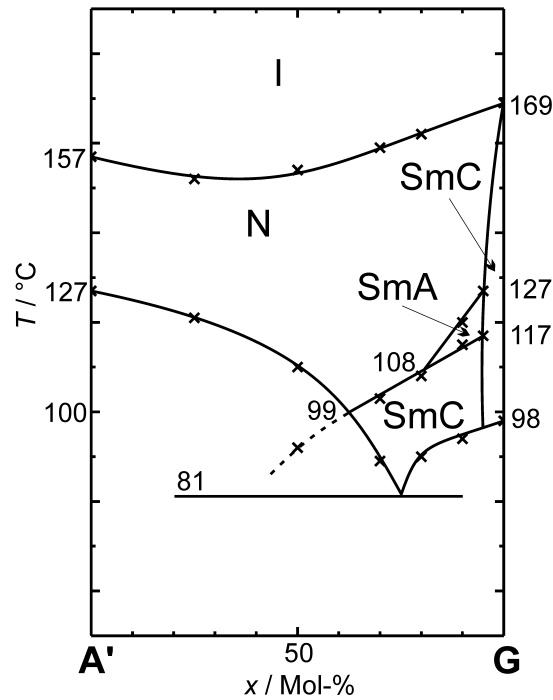


Abbildung 6.30. Strukturformel und Mesophasenverhalten der Verbindung **G**.

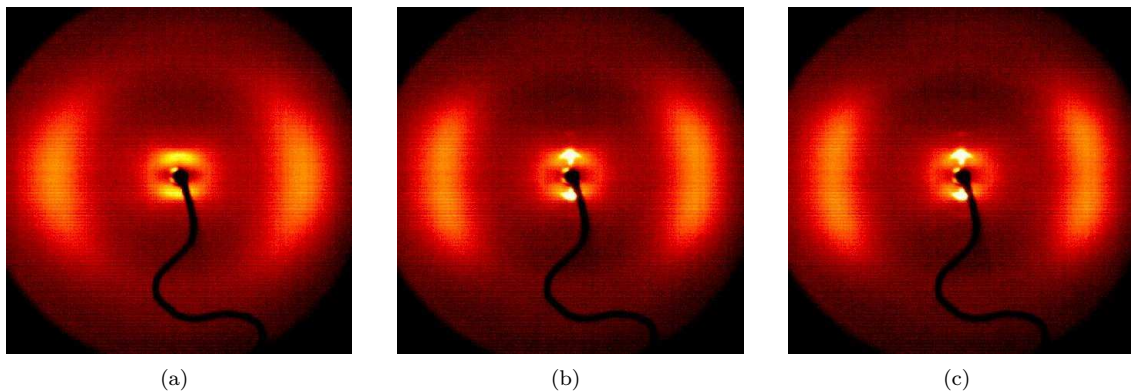
Bei Konzentrationen von 40...100 Mol-% an Verbindung **A'** wird nur eine nematische Phase beobachtet, deren Temperaturbereich sich mit steigender Konzentration an Verbindung **G** verbreitert.

Im Bereich zwischen 20 und 39 Mol-% von Verbindung **A'** wird beim Abkühlen der nematischen Phase ein Phasenübergang beobachtet, bei dem sich die marmorierte Textur der nematischen Phase in eine durchbrochene Fächertextur umwandelt.

Für eine Mischung mit 25 Mol-% **A'** wurden die Röntgenbeugungsdiagramme orientierter Proben aufgenommen (Abb. 6.32). Die nematische Phase zeigt im Kleinwinkelbereich eine diffuse Streuung mit Maxima auf dem Meridian und dazu senkrecht eine diffuse Weitwinkelstreuung, deren Maxima


 Abbildung 6.31. Isobares Phasendiagramm des binären Systems A'/G .

auf dem Äquator lokalisiert sind. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase werden die Kleinwinkelreflexe scharf und die zweite Ordnung wird sichtbar. Die äußere diffuse Streuung spaltet auf und die Maxima liegen damit außerhalb des Äquators, was die Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten anzeigt ($\vartheta = 15^\circ$), d. h. die Tieftemperaturphase zur nematischen Phase kann wegen der optischen und röntgenographischen Daten als SmC-Phase identifiziert werden.


 Abbildung 6.32. Weitwinkelstreuung der Mischung A'/G ($x_A = 25$ Mol-%): In der nematischen Phase, 135°C (a), und in der SmC-Phase, 95°C (b) und 85°C (c).

Mischungen mit niedrigen Konzentrationen von Verbindung A' (4...19 Mol-%) zeigen, wie im Pha-

sendiagramm zu erkennen ist, zwischen der nematischen und SmCP-Phase zusätzlich innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs eine SmA-Phase. Diese konnte aufgrund ihrer charakteristischen Texturen nachgewiesen werden. Beim Abkühlen der nematischen Phase einer Mischung mit 10 Mol-% der Verbindung **A'** wandelt sich die marmorierte Textur beim Übergang in die smektische Phase in eine glatte Fächertextur um, während beim Abkühlen einer homöotropen Textur ebenfalls eine homöotrope Textur entsteht (Abb. 6.33a und b). Beim weiteren Abkühlen erfolgt die Umwandlung in die Tieftemperaturphase unter Bildung einer durchbrochenen Fächertextur und die homöotrope Textur wird zu einer doppelbrechenden Schlierentextur, die für die SmC-Phase charakteristisch ist (Abb. 6.33c).

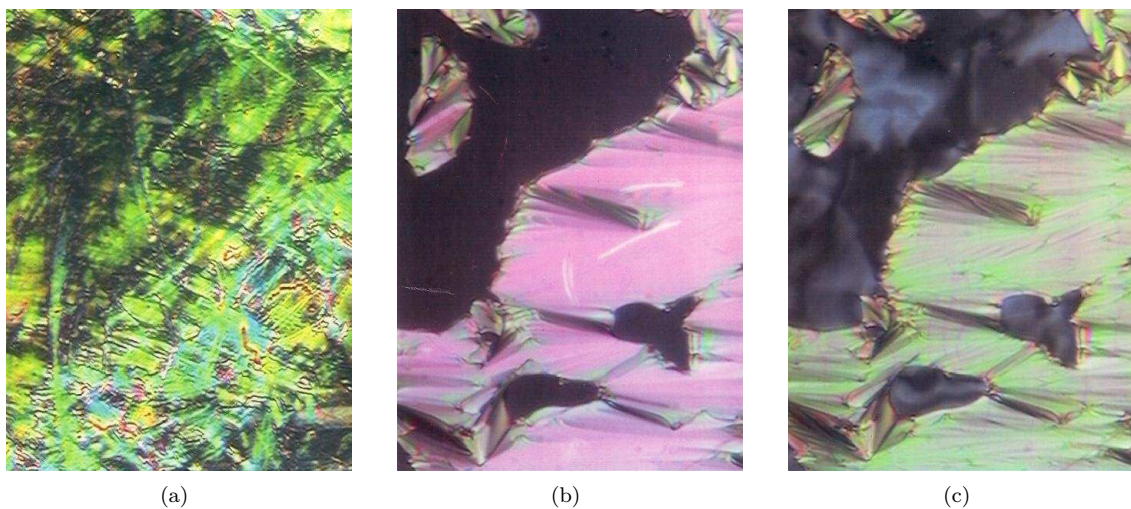


Abbildung 6.33. Texturen der Mischung **A'/G** ($x_A = 10$ Mol-%): Marmorierte Textur der nematischen Phase, 125 °C (a), Fächertextur und homöotrope Textur der SmA-Phase, 118 °C (b), durchbrochene Fächertextur und Schlierentextur der SmC-Phase, 111 °C (c).

Die Phasensequenz $N \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ beim Abkühlen wurde an orientierten Proben röntgenographisch nachgewiesen. Abb. 6.34a zeigt das charakteristische Röntgenbild der nematischen Phase. Die Aufnahme der SmA-Phase (Abb. 6.34b) enthält den scharfen Schichtreflex und dessen höhere Ordnung auf dem Meridian und die Maxima der diffusen äußeren Streuung befinden sich auf dem Äquator. Beim Übergang in die SmC-Phase wird der Schichtreflex intensiver und die diffuse Streuung verbreitert sich deutlich (Abb. 6.34c). Das Profil eines θ -Scans der äußeren diffusen Streuung zeigt eine deutliche Abflachung im Vergleich zur nematischen und SmA-Phase und zwei Maxima können separiert werden. Der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten beträgt $\vartheta = 13^\circ$.

Elektrooptische Untersuchungen ergaben, daß keine polare Phase vorliegt.

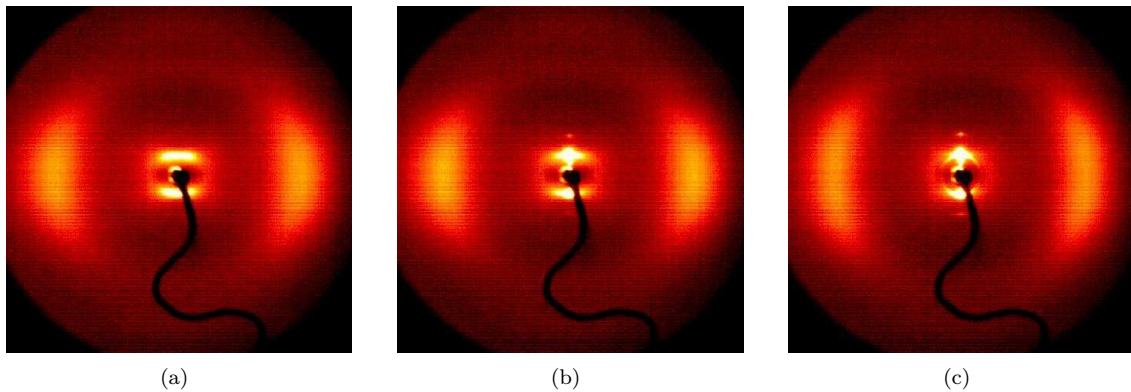


Abbildung 6.34. Weitwinkelstreuung der Mischung **A'/G** ($x_A = 10$ Mol-%): In der nematischen Phase, 135 °C (a), in der SmA-Phase, 117 °C (b) und in der SmC-Phase, 95 °C (c).

6.3. Diskussion

Die vorgestellten Beispiele zeigen, daß bei geeigneter Wahl der Mischungskomponenten in binären Systemen von gebogenen und kalamitischen Mesogenen in Abhängigkeit von der Konzentration auch Polymorphievarianten zwischen „Bananen“-Phasen und nematischen sowie konventionellen smektischen Phasen auftreten können. Eine wichtige Voraussetzung scheint zu sein, daß für beide Mischungskomponenten die Mesophase in einem vergleichbaren und möglichst breiten Temperaturbereich auftreten. Ebenso erweist sich eine gute Unterkühlbarkeit der Mesophasen als günstig. Es ist zu erwarten, daß auf diese Weise auch Phasenfolgen realisierbar sind, die an reinen gebogenen Mesogenen nicht auftreten. Gegenüber reinen gebogenen Mesogenen besteht allerdings der Nachteil, daß eine Interpretation der Ergebnisse in Mischphasen ungleich schwieriger ist, da alle Strukturparameter (d -Wert, Gitterparameter kolumnarer Phasen) und die elektrooptischen Eigenschaften in schwer überschaubarer Weise von der Konzentration der Mischungspartner abhängen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, das Mesophasenverhalten neuer Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt zu untersuchen und die Struktur und die physikalischen Eigenschaften der auftretenden Mesophasen zu charakterisieren. Dabei wurden folgende experimentelle Methoden angewendet:

- Die optischen Texturen und deren Veränderung durch elektrische Felder wurden polarisationsmikroskopisch beobachtet.
- Das thermische Verhalten wurde kalorimetrisch untersucht.
- Die strukturelle Charakterisierung der Mesophasen erfolgte unter Nutzung verschiedener röntgenographischer Methoden bevorzugt an orientierten Proben.
- Elektrooptische Messungen ermöglichten Aussagen über die ferroelektrischen und antiferroelektrischen Eigenschaften der Mesophasen.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Vertreter von verschiedenen Substanzklassen gebogener Mesogene untersucht. Bei der Mehrzahl der Mesogene wird die Biegung durch eine zentrale 1,3-Phenyleneinheit realisiert. Zusätzlich werden zwei homologe Reihen vorgestellt, deren Vertreter als zentrales Fragment ein vom N-Phenylpiperazin abgeleitetes Benzamid aufweisen, wobei die enthaltene Carbonylgruppe für die Biegung des Mesogens verantwortlich ist. Die gebogenen Mesogene unterscheiden sich sowohl in der Länge terminaler Alkylketten, im Typ und in der Richtung der Verknüpfungsgruppen als auch durch zentrale und terminale Substitution. Ferner wurden die Phasendiagramme von sechs binären Systemen mit gebogenen Mesogenen und calamitischen Verbindungen aufgenommen:

- Bei den homologen 1,3-Phenylene-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten] **1** bilden die kurz-kettigen Mitglieder eine kolumnare Phase mit rechtwinkliger Zelle aus (Col_r). Die langkettigen Vertreter zeigen eine SmCP_A -Phase mit einem ungewöhnlichen Schaltverhalten. Durch detaillierte elektrooptische Messungen wurde erstmals nachgewiesen, daß bei niedrigen Frequenzen des äußeren elektrischen Wechselfeldes das Schalten der antiferroelektrischen SmC_AP_A -Phase in die ferroelektrische SmC_SP_F -Phase nicht wie gewöhnlich durch Direktorrotation über den Neigungskegel erfolgt, sondern durch die kollektive Rotation der Moleküle um die Moleküllängsachsen. Bei diesem Schaltprozeß ändert sich die Chiralität der smektischen Schichten bei einer Umkehr der Polarität des äußeren elektrischen Feldes.
- In der nematischen Phase der 4-Chlor-1,3-phenylene-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] **2** und der 4-Brom-1,3-phenylene-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] **3** werden spontan Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit ausgebildet. Beim Anlegen eines elektrischen Gleich-

- oder niederfrequenten Wechselfeldes konnten charakteristische Domänenmuster sowie Fächer-
texturen induziert werden, die an smektische oder cholesterische Phasen erinnern. Bei einigen
dieser Verbindungen entsteht beim Abkühlen der nematischen Phase eine hochviskose optisch
isotrope Phase, die spontan statistisch verteilte chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit
aufweist. An dieser isotropen Mesophase wurden erstmals röntgenographische Strukturunters-
uchungen durchgeführt, wobei das Streubild auf eine statistische Verteilung von smektischen
Bausteinen mit verminderter Korrelationslänge hinweist.
- Bei den 4-Cyano-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten] **4** bilden die kurzket-
tigen Vertreter bevorzugt nematische Phasen aus, die ein ähnliches elektrooptisches Verhalten
wie die nematischen Phasen von Verbindungen der homologen Reihen **2** und **3** zeigen. Da-
gegen weisen die langkettigen Glieder der homologen Reihe polymorphe SmCP_A-Phasen auf.
Beispielsweise treten bei den Dodecyloxy- und Hexadecyl-Homologen neben einer SmC-Phase
drei SmCP_A-Phasen auf, die sich strukturell nicht nennenswert unterscheiden. Hervorzuheben
ist ferner, daß das Schalten in die ferroelektrische Phase bevorzugt durch die kollektive Rotation
der Moleküle um ihre Längsachsen erfolgt.
 - An der monotropen SmCP_A-Phase von 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyl-
oxy)benzoat] **5a** wurde ein ungewöhnliches elektrooptisches Verhalten beobachtet. Oberhalb
der Klärtemperatur konnte in der isotropen Flüssigkeit die SmCP_F-Phase durch das Anlegen
eines äußeren elektrischen Feldes induziert werden, die beim Abschalten dieses Feldes wieder
verschwindet. Dies entspricht einer feldinduzierten Erhöhung der Klärtemperatur, die bei Ver-
bindung **5a** den ungewöhnlich hohen Wert von $\Delta T = 9$ K erreicht. Auf der Grundlage der
thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung konnte eine Beziehung abgeleitet werden, die
die Abhängigkeit der feldinduzierten Klärpunktserhöhung ΔT von der Feldstärke beschreibt.
Dieser Effekt läßt sich durch die Annahme erklären, daß bereits in der isotropen Flüssigkeit
ferroelektrische Cluster im Nahordnungsbereich vorliegen, die durch das äußere elektrische Feld
ausgerichtet werden.
 - Die langkettigen Homologen der Reihe von 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-
benzoyloxy)benzoaten] **6** zeigen die Polymorphie SmA—SmC—SmCP_A. Durch umfangreiche
elektrooptische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß der Mechanismus des
Schaltens vom antiferroelektrischen Grundzustand in den ferroelektrischen Zustand und um-
gekehrt (SmCP_A \leftrightarrow SmCP_F) eindeutig von der Temperatur abhängt. Während unterhalb
einer kritischen Temperatur das Schalten in üblicher Weise auf der Direktorrotation um den
Neigungskegel basiert, erfolgt das Schalten oberhalb dieser Temperatur durch die kollektive Ro-
tation der Moleküle um ihre Längsachsen, die von einer Umkehr der Chiralität der smektischen
Schichten begleitet wird.
 - An drei homologen 5-Fluor-1,3-phenylen-bis[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)-
benzoaten] **7** wurde mittels röntgenographischer und elektrooptischer Messungen erstmals die
Phasensequenz B₇—SmCP_A nachgewiesen. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen
bilden beide Phasen chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit aus. Während die SmCP_A-
Phase einen antiferroelektrischen Grundzustand aufweist, zeigt die B₇-Phase bistabiles Schal-
ten und eine ferroelektrische Stromantwort.
 - Um den Einfluß der Richtung der Verknüpfungsgruppen gebogener Mesogene auf das Mesopha-
senverhalten zu studieren, wurden zehn achirale isomere Fünfringverbindungen mit termina-

- len Dodecyloxy-Gruppen untersucht (Verbindungen **1e**, **9a...17a**), in denen die aromatischen Ringe ausschließlich durch Estergruppen verknüpft sind. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Klärtemperaturen (und auch die Schmelztemperaturen) in Abhängigkeit von der Richtung der Estergruppen um 77 K (bzw. 86 K) unterscheiden können. Auch das Mesophasenverhalten wird in starkem Maße von der Richtung der Estergruppen bestimmt. Es können dabei SmCP_A-Phasen oder kolumnare Phasen unterschiedlicher Struktur (Col_r, Col_{ob}). Hervorzuheben ist die am Isomer **14a** beobachtete Phasensequenz SmCP_A—Col_{ob}.
- Homologe N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine **17** wurden als Vertreter einer neuen Klasse asymmetrischer gebogener Mesogene untersucht, bei denen das zentrale Fragment ein vom N-Phenylpiperazin abgeleitetes Benzamid ist. Die Carbonylgruppe dieses Fragments realisiert die Biegung des Mesogens. Eine dieser Verbindungen (**17c**) zeigt wie Verbindung **5a** eine feldinduzierte Erhöhung der Klärtemperatur um maximal 5 K. Im Unterschied zu Verbindung **5a** weist die in der isotropen Flüssigkeit induzierte SmCP_F-Phase Domänen entgegengesetzter Händigkeit auf.
 - In der Reihe homologer N-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-N'-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **18**, welche im Gegensatz zu den Verbindungen **17** nur Ester-Verknüpfungsgruppen aufweisen, wird bei den langkettigen Homologen eine SmCP_A-Phase beobachtet, während bei den kurz-kettigen Vertretern zwei kalorimetrisch unterscheidbare nematische Phasen auftreten. Die nematische Tieftemperaturphase N_X zeigt zwar Texturen, die charakteristisch für eine SmA-Phase sind, doch die röntgenographische Untersuchungen beweisen das Fehlen einer Schichtstruktur für die nematische Tieftemperaturphase. Bei Verbindung **18c** treten die beiden nematischen Phasen innerhalb der Phasensequenz Col_r—N_X—N auf. Auf der Basis der experimentellen Befunde wird ein plausibles Strukturmodell für diese nematische Phase vorgeschlagen.
 - Es wurden sechs binäre Systemen untersucht, bei denen ein Mischungspartner ein gebogenes Mesogen darstellt, während die zweite Mischungskomponente ein calamitisches Mesogen oder eine nicht-flüssigkristalline Verbindung ist. Wenn die heterogenen Gebiete zwischen den Phasengebieten relativ schmal waren, wurden in Abhängigkeit von der chemischen Struktur und der Konzentration des zweiten Mischungspartners unterschiedliche Phasensequenzen induziert, z. B. SmCP_A—SmA, SmCP_A—SmC, SmCP_A—SmC—SmA, SmCP_A—SmC—SmA—N, Col_r—N, SmCP_A—N. Diese Befunde wurden röntgenographisch und elektrooptisch abgesichert.

Literaturverzeichnis

- [1] REINITZER, F.: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. In: *Monatsh. Chem.* 9 (1888), S. 421–441
- [2] LEHMANN, O.: Über fließende Krystalle. In: *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), S. 462–472
- [3] VORLÄNDER, D.: Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. In: *Z. Phys. Chem.* 105 (1923), S. 211–254
- [4] VORLÄNDER, D. ; APEL, A.: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen II. In: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 65 (1932), S. 1101–1109
- [5] FRIEDEL, G.: Les états mésomorphes de la matière. In: *Ann. Physique* 18 (1922), S. 273–474
- [6] HEILMEIER, G. H. ; ZANONI, L. A.: Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect. In: *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968), S. 91–92
- [7] SAGE, I. C. ; DEMUS, D. (Hrsg.) ; GOODBY, J. (Hrsg.) ; GRAY, G. W. (Hrsg.) ; SPIESS, H.-W. (Hrsg.) ; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals*. Bd. 1: *Displays*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- [8] GLEESON, H. F. ; DEMUS, D. (Hrsg.) ; GOODBY, J. (Hrsg.) ; GRAY, G. W. (Hrsg.) ; SPIESS, H.-W. (Hrsg.) ; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals*. Bd. 1: *Thermography using liquid crystals*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- [9] GRAY, G. W. ; GOODBY, J. W.: *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*. Glasgow-London : Leonhard-Hill, 1984
- [10] PELZL, G. ; WIRTH, I. ; WEISSFLOG, W.: The first "banana phase" found in an original Vorländer substance. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 969–972
- [11] NIORI, T. ; SEKINE, T. ; WATANABE, J. ; FURUKAWA, T. ; TAKEZOE, H.: Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. In: *J. Mater. Chem.* 6 (1996), S. 1231–1233
- [12] PELZL, G. ; DIELE, S. ; WEISSFLOG, W.: Banana-shaped compounds - A new field of liquid crystals. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 707–724
- [13] THISAYUKTA, J. ; TAKEZOE, H. ; WATANABE, J.: Study on helical structure of the B4 phase formed from achiral banana-shaped molecule. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. 3277–3287
- [14] BRAND, H. R. ; CLADIS, P. E. ; PLEINER, H.: Macroscopic properties of smectic CG liquid crystals. In: *Eur. Phys. J. B* 6 (1998), S. 347–353
- [15] EREMIN, A. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; NÁDASI, H. ; WEISSFLOG, W. ; SALFETNIKOVA, J. ; KRESSE, H.: Experimental evidence for an achiral orthogonal biaxial smectic phase without in-plane order exhibiting antiferroelectric switching behavior. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 051707
- [16] LINK, D. R. ; NATALE, G. ; SHAO, R. ; MACLENNAN, J. E. ; CLARK, N. A. ; KÖRBLOVA, E. ; WALBA, D. M.: Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. In: *Science* 278 (1997), S. 1924–1927
- [17] JAKLI, A. ; RAUCH, S. ; LÖTZSCH, D. ; HEPPKE, G.: Uniform textures of smectic liquid-crystal phase formed by bent-core molecules. In: *Phys. Rev. E* 57 (1998), S. 6737–6740
- [18] DANTLGRABER, G. ; DIELE, S. ; TSCHERSKE, C.: The first liquid crystalline dimers consisting of two

- banana-shaped mesogenic units: a new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules. In: *Chem. Commun.* 23 (2002), S. 2768–2769
- [19] DANTLGRABER, G. ; BAUMEISTER, U. ; DIELE, S. ; KRESSE, H. ; LUHMANN, B. ; LANG, H. ; TSCHIER-SKE, C.: Evidence for a new ferroelectric switching liquid crystalline phase formed by a carbosilane based dendrimer with banana-shaped mesogenic units. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 14852–14853
- [20] DIELE, S. ; GRANDE, S. ; KRUTH, H. ; LISCHKA, C. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W. ; WIRTH, I.: Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules. In: *Ferroelectrics* 212 (1998), S. 169–177
- [21] NÁDASI, H. ; WEISSFLOG, W. ; EREMIN, A. ; PELZL, G. ; DIELE, S. ; DAS, B. ; GRANDE, S.: Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 1316–1324
- [22] PELZ, K. ; WEISSFLOG, W. ; BAUMEISTER, U. ; DIELE, S.: Various columnar phases formed by bent-core mesogens. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 1151–1158
- [23] WATANABE, J. ; NIORI, T. ; SEKINE, T. ; TAKEZOE, H.: Frustrated structure induced on ferroelectric smectic phases in banana-shaped molecular system. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998), S. L139–L142
- [24] WEISSFLOG, W. ; WIRTH, I. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; SCHMALFUSS, H. ; SCHOSS, T. ; WÜRFLINGER, A.: The N,N'-bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzylidene]phenylene-1,3-diamines: mesophase behaviour and physical properties. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 1603–1609
- [25] GRELL, H. ; KRAUSE, C. ; GRELL, J.: *Tables of the 80 plane space groups in three dimensions.* 5. Berlin : Akademie der Wissenschaften, 1988
- [26] KOPSKÝ, V. (Hrsg.) ; LITVIN, D. B. (Hrsg.): *International Tables of Crystallography.* Bd. E: *Subperiodic groups.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002
- [27] PELZL, G. ; DIELE, S. ; JAKLI, A. ; LISCHKA, C. ; WIRTH, I. ; WEISSFLOG, W.: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 26 (1999), S. 135–139
- [28] JAKLI, A. ; LISCHKA, C. ; WEISSFLOG, W. ; PELZL, G. ; SAUPE, A.: Helical filamentary growth in liquid crystals consisting of banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 1405–1409
- [29] BEDEL, J. P. ; ROUILLON, J. C. ; MARCEROU, J. P. ; LAGUERRE, M. ; NGUYEN, H. T. ; ACHARD, M. F.: Novel mesophases in fluorine substituted banana-shaped mesogens. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 1411–1421
- [30] RAO, D. S. S. ; NAIR, G. G. ; PRASAD, S. K. ; NAGAMANI, S. A. ; YELAMAGGAD, C. V.: Experimental studies on the B7 phase of a banana-shaped achiral mesogen. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 1239–1243
- [31] REDDY, R. A. ; SADASHIVA, B. K.: Helical superstructures in the mesophase of compounds derived from 2-cyanoresorcinol. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1365–1367
- [32] MEYER, R. B. ; LIEBERT, L. ; STRZELECKI, L. ; KELLER, P.: Ferroelectric liquid crystals. In: *J. Phys. (Paris) Lett.* 36 (1975), S. L69–L71
- [33] MIYASATO, K. ; ABE, S. ; TAKEZOE, H. ; FUKUDA, A. ; KUZE, E.: Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983), S. L661–L663
- [34] TAKANISHI, Y. ; TAKEZOE, H. ; FUKUDA, A. ; KOMURA, H. ; WATANABE, J.: Simple method for confirming the antiferroelectric structure of smectic liquid crystals. In: *J. Mater. Chem.* 2 (1992), S. 71–73
- [35] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H.-J. ; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie.* Berlin : Verlag Technik, 1998
- [36] KRISCHNER, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse.* Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1990

- [37] WÖLFEL, E. R.: *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1987
- [38] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden : Teubner, 2005
- [39] SEEMANN, H.: Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. In: *Ann. Physik* 59 (1919), S. 455–464
- [40] BOHLIN, H.: Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver. In: *Ann. Physik* 61 (1919), S. 421–439
- [41] HEPPKE, G. ; PARGHI, D. D. ; SAWADE, H.: Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 313–320
- [42] DANTLGRABER, G. ; EREMIN, A. ; DIELE, S. ; HAUSER, A. ; KRESSE, H. ; PELZL, G. ; TSCHERSKE, C.: Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid-crystalline phase formed by achiral polyphilic bent-core molecules. In: *Angew. Chem. Int. Edit.* 41 (2002), S. 2408–2412
- [43] FODOR-CSORBA, K. ; VAJDA, A. ; GALLI, G. ; JAKLI, A. ; DEMUS, D. ; HOLLY, S. ; GACS-BAITZ, E.: Ester-type banana-shaped monomers and investigations of their electro-optical properties. In: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 1556–1563
- [44] HEPPKE, G. ; JAKLI, A. ; RAUCH, S. ; SAWADE, H.: Electric-field-induced chiral separation in liquid crystals. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), S. 5575–5579
- [45] JAKLI, A. ; LISCHKA, C. ; WEISSFLOG, W. ; PELZL, G. ; RAUCH, S. ; HEPPKE, G.: Structural transitions of smectic phases formed by achiral bent-core molecules. In: *Ferroelectrics* 243 (2000), S. 239–247
- [46] NAKATA, M. ; SHAO, R. F. ; WEISSFLOG, W. ; TAKEZOE, H. ; CLARK, N. A.: Poster. In: *Ferroelectric Liquid Crystal Conference, Dublin, 2003*
- [47] SZYDŁOWSKA, J. ; MIECZKOWSKI, J. ; MATRASZEK, J. ; BRUCE, D. W. ; GORECKA, E. ; POCIECHA, D. ; GUILLON, D.: Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 031702
- [48] EREMIN, A. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching between states of opposite chirality in a liquid-crystalline phase. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 020702
- [49] ORTEGA, J. ; FOLCIA, C. L. ; ETXEBARRIA, J. ; GIMENO, N. ; ROS, M. B.: Interpretation of unusual textures in the B2 phase of a liquid crystal composed of bent-core molecules. In: *Phys. Rev. E* 68 (2003), S. 011707
- [50] PELZL, G. ; EREMIN, A. ; DIELE, S. ; KRESSE, H. ; WEISSFLOG, W.: Spontaneous chiral ordering in the nematic phase of an achiral banana-shaped compound. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 2591–2593
- [51] DOZOV, I.: On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. In: *Europhys. Lett.* 56 (2001), S. 247–253
- [52] LIAO, G. ; STOJADINOVIC, S. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W. ; SPRUNT, S. ; JAKLI, A.: Optically isotropic liquid-crystal phase of bent-core molecules with polar nanostructure. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), S. 021710
- [53] MURTHY, H. N. S. ; SADASHIVA, B. K.: A polar biaxial smectic A phase in new unsymmetrical compounds composed of bent core molecules. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 567–578
- [54] BEDEL, J. P. ; ROUILLON, J. C. ; MARCEROU, J. P. ; NGUYEN, H. T. ; ACHARD, M. F.: Evidence for different polymorphisms with and without an external electric field in a series of bent-shaped molecules. In: *Phys. Rev. E* 69 (2004), S. 061702
- [55] NAKATA, M. ; SHAO, R. F. ; MACLENNAN, J. E. ; WEISSFLOG, W. ; CLARK, N. A.:

- Electric-field-induced chirality flipping in smectic liquid crystals: The role of anisotropic viscosity. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 067802
- [56] REDDY, R. A. ; SCHRÖDER, M. W. ; BODYAGIN, M. ; KRESSE, H. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of chirality in undulated ferroelectric and antiferroelectric SmCP phases formed by bent-core mesogens. In: *Angew. Chem. Inter. Ed.* 44 (2005), S. 774–778
- [57] WIRTH, I. ; DIELE, S. ; EREMIN, A. ; PELZL, G. ; GRANDE, S. ; KOVALENKO, L. ; PANCENKO, N. ; WEISSFLOG, W.: New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 1642–1650
- [58] EREMIN, A. ; NÁDASI, H. ; PELZL, G. ; DIELE, S. ; KRESSE, H. ; WEISSFLOG, W. ; GRANDE, S.: Paraelectric-antiferroelectric transitions in the bent-core liquid-crystalline materials. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 1290–1298
- [59] THISAYUKTA, J. ; KAMEE, H. ; KAWAUCHI, S. ; WATANABE, J.: Spontaneous formation of a chiral structure in an achiral banana-shaped molecular system. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 346 (2000), S. 63–75
- [60] EREMIN, A. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; NADASI, H. ; WEISSFLOG, W.: Experimental evidence for SmCG—SmCP polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 021702
- [61] HELFRICH, W.: Effect of electric fields on temperature of phase transitions of liquid crystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 201–203
- [62] KRESSE, H. ; SALFETNIKOVA, J. ; TSCHERSKE, C. ; DANTLGRABER, G. ; ZHUCHKOVA, T.: Positive dipole correlation at the I/B2 transition in the isotropic phase. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 1575–1577
- [63] KRESSE, H. ; SCHLACKEN, H. ; DUNEMANN, U. ; SCHRÖDER, M. W. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W.: Dielectric investigations on oriented phases formed by banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1509–1512
- [64] SEKINE, T. ; NIORI, T. ; SONE, M. ; WATANABE, J. ; CHOI, S. W. ; TAKANISHI, Y. ; TAKEZOE, H.: Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997), S. 6455–6463
- [65] PELZL, G. ; DIELE, S. ; GRANDE, S. ; JAKLI, A. ; LISCHKA, C. ; KRESSE, H. ; SCHMALFUSS, H. ; WIRTH, I. ; WEISSFLOG, W.: Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds. In: *Liq. Cryst.* 26 (1999), S. 401–413
- [66] BEDEL, J. P. ; ROUILLON, J. C. ; MARCEROU, J. P. ; LAGUERRE, M. ; ACHARD, M. F. ; NGUYEN, H. T.: Physical characterization of B1 and B2 phases in a newly synthesized series of banana shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 103–113
- [67] MURTHY, H. N. S. ; SADASHIVA, B. K.: Banana-shaped mesogens: effect of lateral substituents on seven-ring esters containing a biphenyl moiety. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1223–1234
- [68] MURTHY, H. N. S. ; SADASHIVA, B. K.: Observation of a transition from non-switchable B-7 mesophase to an antiferroelectric sub-phase in strongly polar bent-core compounds. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 2863–2869
- [69] REDDY, R. A. ; SADASHIVA, B. K.: Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 1031–1050
- [70] WEISSFLOG, W. ; NADASI, H. ; DUNEMANN, U. ; PELZL, G. ; DIELE, S. ; EREMIN, A. ; KRESSE, H.: Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 2748–2758
- [71] THISAYUKTA, J. ; NAKAYAMA, Y. ; WATANABE, J.: Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 1129–1135
- [72] THISAYUKTA, J. ; NAKAYAMA, Y. ; KAWAUCHI, S. ; TAKEZOE, H. ; WATANABE, J.: Distinct forma-

- tion of a chiral smectic phase in achiral banana-shaped molecules with a central core based on a 2,7-dihydroxynaphthalene unit. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 7441–7448
- [73] PRASAD, V.: Bent-core mesogens with biphenyl moieties: observation of a B7 to B4 phase transition. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 1115–1120
- [74] COLEMAN, D. A. ; FERNSLER, J. ; CHATTHAM, N. ; NAKATA, M. ; TAKANISHI, Y. ; KÖRBLOVA, E. ; LINK, D. R. ; SHAO, R. F. ; JANG, W. G. ; MACLENNAN, J. E. ; MONDAINN-MONVAL, O. ; BOYER, C. ; WEISSFLOG, W. ; PELZL, G. ; CHIEN, L. C. ; ZASADZINSKI, J. ; WATANABE, J. ; WALBA, D. M. ; TAKEZOE, H. ; CLARK, N. A.: Polarization-modulated smectic liquid crystal phases. In: *Science* 301 (2003), S. 1204–1211
- [75] LEE, C. K. ; CHIEN, L. C.: First observation of double-twisted helical structure in a banana-shaped achiral molecule. In: *Liq. Cryst.* 26 (1999), S. 609–612
- [76] WALBA, D. M. ; KÖRBLOVA, E. ; SHAO, R. ; MACLENNAN, J. E. ; LINK, D. R. ; GLASER, M. A. ; CLARK, N. A.: A ferroelectric liquid crystal conglomerate composed of racemic molecules. In: *Science* 288 (2000), S. 2181–2184
- [77] HEPPEKE, G. ; PARGHI, D. D. ; SAWADE, H.: A laterally fluoro-substituted 'banana-shaped' liquid crystal showing antiferroelectricity. In: *Ferroelectrics* 243 (2000), S. 269–276
- [78] JAKLI, A. ; NAIR, G. G. ; SAWADE, H. ; HEPPEKE, G.: A bent-shape liquid crystal compound with antiferroelectric triclinic-monoclinic phase transition. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 265–271
- [79] DANTLGRABER, G. ; SHEN, D. ; DIELE, S. ; TSCHERSKE, C.: Antiferroelectric switchable mesophases of nonchiral bent-core liquid crystals containing fluorinated central cores. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 1149–1158
- [80] ORTEGA, J. ; FUENTE, M. R. I. ; ETXEBARRIA, J. ; FOLCIA, C. L. ; DIEZ, S. ; GALLASTEGUI, J. A. ; GIMENO, N. ; ROS, M. B. ; PEREZ-JUBINDO, M. A.: Electric-field-induced B1-B2 transition in bent-core mesogens. In: *Phys. Rev. E* 69 (2004), S. 011703
- [81] REDDY, R. A. ; RAGHUNATHAN, V. A. ; SADASHIVA, B. K.: Novel ferroelectric and antiferroelectric smectic and columnar mesophases in fluorinated symmetrical bent-core compounds. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 274–283
- [82] MURTHY, H. N. S. ; SADASHIVA, B. K.: Ferroelectric and antiferroelectric switching behaviour in new unsymmetrical bent-core compounds derived from 3-hydroxybenzoic acid. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 2056–2064
- [83] BOURNY, V. ; LORMAN, V. ; PAVEL, J. ; METTOUT, B. ; NGUYEN, H. T.: Field-induced behavior in a liquid formed by achiral banana-shaped molecules in the vicinity of the phase transition Isotropic-B2 phase. In: *Ferroelectrics* 276 (2002), S. 127–133
- [84] REDDY, R. A. ; SADASHIVA, B. K. ; DHARA, S.: Banana-shaped mesogens: observation of a direct transition from the antiferroelectric B2 to nematic phase. In: *Chem. Commun.* (2001), S. 1972–1973
- [85] KÖLBEL, M. ; BEYERSDORFF, T. ; CHENG, X. H. ; TSCHERSKE, C. ; KAIN, J. ; DIELE, S.: Design of liquid crystalline block molecules with nonconventional mesophase morphologies: Calamitic bolaamphiphiles with lateral alkyl chains. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 6809–6818
- [86] ANTONIETTI, M. ; KAUL, A. ; THUNEMANN, A.: Complexation of lecithin with cationic polyelectrolytes - Plastic membranes as models for the structure of the cell-membrane. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 2633–2638
- [87] PRAEFCKE, K. ; KOHNE, B. ; GUNDOGAN, B. ; SINGER, D. ; DEMUS, D. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; BAKOWSKY, U.: News on nematic-biaxial liquid-crystals. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 198 (1991), S. 393–405
- [88] BENGES, H. ; KARTHAUS, O. ; RINGSORF, H. ; BAEHRAND, C. ; EBERT, M. ; WENDORFF, J. H.: Induction of a nematic columnar phase in a discotic hexagonal ordered phase forming system. In: *Liq. Cryst.* 10 (1991), S. 161–168

-
- [89] KOUWER, P. H. J. ; JAGER, W. F. ; MIJS, W. J. ; PICKEN, S. J.: The nematic lateral phase: A novel phase in discotic supramolecular assemblies. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 7582–7584
- [90] WEISSFLOG, W. ; KOVALENKO, L. ; WIRTH, I. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; SCHMALFUSS, H. ; KRESSE, H.: SmA-SmC-B2 polymorphism in an achiral cyano substituted banana-shaped mesogen. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 677–681
- [91] KOVALENKO, L. ; WEISSFLOG, W. ; GRANDE, S. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; WIRTH, I.: Dimorphism SmA-B2 in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 683–687
- [92] WEISSFLOG, W. ; LISCHKA, C. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; WIRTH, I.: New banana-shaped mesogens exhibiting switchable phases at relatively low temperatures. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 328 (1999), S. 101–109
- [93] WEISSFLOG, W. ; WIEGELEBEN, A. ; DIELE, S. ; DEMUS, D.: Liquid-crystalline swallow-tailed compounds. 1. In: *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984), S. 583–591
- [94] DIELE, S. ; PELZL, G. ; WEISSFLOG, W. ; DEMUS, D.: A filled smectic A phase - a novel kind of induced smectic A phase observed for binary-mixtures. In: *Liq. Cryst.* 3 (1988), S. 1047–1053
- [95] DIELE, S. ; PELZL, G. ; HUMKE, A. ; WÜNSCH, S. ; SCHÄFER, W. ; ZASCHKE, H. ; DEMUS, D.: New binary liquid crystal systems with the phase sequence SA SC SA. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 173 (1989), S. 113–119
- [96] WEISSFLOG, W. ; LISCHKA, C. ; DIELE, S. ; PELZL, G. ; WIRTH, I. ; GRANDE, S. ; KRESSE, H. ; SCHMALFUSS, H. ; HARTUNG, H. ; STETTLER, A.: Banana-shaped or rod-like mesogens? Molecular structure, crystal structure and mesophase behaviour of 4,6-dichloro-1,3-phenylene bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl)benzoates]. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 333 (1999), S. 203–235

Danksagung

Herrn Prof. Dr. G. PELZL danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante thematische Herausforderung, die stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie das ausdauernde Interesse am Fortgang der Arbeit.

Bei Herrn Dr. S. DIELE bedanke ich mich für die Unterweisung in die röntgenographischen Untersuchungsmethoden und die anregenden Diskussionen bei der Auswertung der Ergebnisse. Frau D. GOTTSCHLICH danke ich für die Durchführung zahlreicher Routinemessungen.

Herrn Prof. Dr. W. WEISSFLOG und seinen Mitarbeiterinnen möchte ich für die Synthese und die Bereitstellung der Substanzen danken.

Herrn Prof. Dr. H. KRESSE und Mitarbeitern danke ich für die dielektrischen Messungen an verschieden Substanzen.

Frau U. BERNASCH, Frau Dr. H. NÁDASI, Frau Dr. L. KOVALENKO, Herrn Dr. A. EREMIN danke ich für das freundliche Arbeitsklima, interessante Diskussionen und die gegenseitige Unterstützung. Besonders danke ich meinem Zimmerkollegen Herrn Dr. K. PELZ sowohl für die stete Bereitschaft zum Erfahrungsaustausch als auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Eltern, meiner Oma, meiner Frau und meinen Kindern danke ich für ihre Geduld, Nachsicht und Liebe, mit der alle Arbeit leichter von der Hand geht. . .

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name MARTIN WOLFGANG SCHRÖDER
Geburtsdatum 6. März 1972
Geburtsort Markranstädt
Familienstand verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung

1978–1985 POS „Fritz Rödel“, Magdeburg
1985–1987 POS „Clara Zetkin“, Magdeburg
1987–1988 POS „Hubert Materlik“, Magdeburg
1988–1990 EOS „Geschwister Scholl“, Magdeburg

Wehrdienst

1990–1991 NVA, Greifswald; Bw, Greifswald und Leipzig

Studium

1992–1999 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von PD Dr. L. JÄGER, Institut für Anorganische Chemie, zum Thema „Pseudohalogenkomplexe des Rheniums. Darstellung und Charakterisierung von anionischen Rheniumkomplexen mit den Liganden Cyanid und Dicyanamid“
2000 Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. DIEPENBROCK, Institut für Acker- und Pflanzenbau, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
seit 2000 Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Struktur und physikalische Eigenschaften von thermotropen Flüssigkristallen“ von Prof. Dr. G. PELZL, Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Magdeburg,

MARTIN WOLFGANG SCHRÖDER

erstellt mit LyX (Version 1.3.5)



www.lyx.org