

**Untersuchungen zum dynamischen Verhalten freitragender  
ferroelektrischer Flüssigkristallfilme mittels  
IR-Modulationsspektroskopie**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Physiker Norbert Klöpffer

geboren am 30. August 1970 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr. F. Kremer, Universität Leipzig

Prof. Dr. H. Schmiedel, Universität Leipzig

Prof. Dr. H. Stegemeyer, Universität/GH Paderborn

Tag der Verleihung

26. Januar 1998

## Bibliographische Beschreibung

Klöpper, Norbert

Untersuchungen zum dynamischen Verhalten freitragender  
ferroelektrischer Flüssigkristallfilme mittels  
IR-Modulationsspektroskopie

Universität Leipzig, Diss.,  
101 S., 108 Lit., 42 Abb., 2 Tab.

Referat:

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die Reorientierungsdynamik freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme in elektrischen Feldern mit IR-Modulationsmethoden zu untersuchen. Diese Filme geben dem Experimentator die Möglichkeit, den Einfluß der Flüssigkristall-Luft-Grenzfläche auf das Reorientierungsverhalten zu beobachten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit umfassen einerseits die Analyse der an der kollektiven Dynamik beteiligten Molekülgruppen, andererseits den Nachweis des Reorientierungsverhaltens in freitragenden Filmen. Mit Hilfe der IR-Modulationsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß in der ferroelektrischen  $SmC^*$ -Phase die verschiedenen Molekülteile unterschiedlich mit dem angelegten äußeren elektrischen Feld wechselwirken. Der steife Teil des Mesogens zeigt eine korrelierte Bewegung mit dem elektrischen Feld, im Gegensatz zu den Alkylketten. Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens freitragender FLC-Filme wurde die dynamische Antwort als dichroitische Differenz im IR und als optische Modulation im sichtbaren Bereich bezüglich ihrer Frequenz-, Temperatur-, Dicken- und elektrischen Feldstärkeabhängigkeit vermessen. Es kann gezeigt werden, daß in freitragenden Filmen die kollektive Reorientierung ohne die in oberflächenstabilisierten Zellen auftretenden elastischen Kräfte und Randankopplungseffekte beobachtet werden kann.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Flüssigkristallphysik</b>	<b>6</b>
2.1	Thermotrope Flüssigkristalle . . . . .	6
2.2	Ferroelektrizität . . . . .	8
2.3	Entstehung der Ferroelektrizität in Flüssigkristallen . . . . .	8
2.4	Thermodynamische Beschreibung der SmC*-Phase . . . . .	13
2.4.1	Freie Energie der SmC-Phase . . . . .	13
2.4.2	Freie Energie der SmC*-Phase . . . . .	16
2.5	Eigenschaften der kollektiven Moden . . . . .	19
2.5.1	Direktorreorientierung in der SmC*-Phase . . . . .	19
2.5.2	Effekt eines elektrischen Feldes in der SmA-Phase . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Freitragende ferroelektrische Flüssigkristallfilme</b>	<b>25</b>
3.1	Modelle zur Reorientierung in linearen Feldern . . . . .	27
3.1.1	Das Modell "Kink Switching" . . . . .	27
3.1.2	Goldstone-mode-Reorientierung in der SmC*-Phase . . . . .	30
3.2	Modell zur Reorientierung in rotierenden elektrischen Feldern . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Grundlagen der IR-Spektroskopie</b>	<b>38</b>
4.1	Historisches . . . . .	38

---

4.2	Eigenschaften elektromagnetischer Wellen . . . . .	39
4.3	IR-Spektren komplexer Moleküle . . . . .	41
4.4	Dynamischer linearer IR-Dichroismus . . . . .	42
4.4.1	Einleitung . . . . .	42
4.4.2	IR-Linear-Dichroismus und molekulare Orientierung . . . . .	42
4.4.3	2D-IR-Spektroskopie: Theoretische Grundlagen der Autokorrelationsanalyse . . . . .	43
4.4.4	Eigenschaften der 2D-IR-Spektren . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Instrumentierung zur Messung des IR-Dichroismus</b>	<b>47</b>
5.1	Optischer Aufbau . . . . .	47
5.2	Demodulationsverfahren . . . . .	49
5.3	Probengeometrie zur Untersuchung freitragender Filme . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der IR-Untersuchungen</b>	<b>56</b>
6.1	Untersuchte Substanzen . . . . .	56
6.2	Interpretation der dynamischen IR-Spektren . . . . .	57
6.2.1	Ergebnisse der Substanz FLC3 . . . . .	57
6.2.2	Ergebnisse der Mischung ZLI 4237-100 . . . . .	63
<b>7</b>	<b>Reorientierungsdynamik freitragender FLC-Filme</b>	<b>70</b>
7.1	Reorientierung in linearen Feldern in der SmC*-Phase . . . . .	70
7.2	Reorientierung in der SmA-Phase in linearen Feldern . . . . .	76
7.3	Reorientierung in rotierenden elektrischen Feldern . . . . .	81
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
	Danksagung . . . . .	99
	Publikationen . . . . .	100

---



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Das dynamische Verhalten flüssigkristalliner Substanzen (*Liquid Crystals, LC*) [1–4] steht seit mehreren Jahrzehnten, insbesondere seit der kommerziellen Nutzung von Flüssigkristalldisplays, im Mittelpunkt der Untersuchungen in der Flüssigkristallphysik [5–7,33,37,38]. Die Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle (FLC) durch Meyer [11] und deren Anwendung als schnelles Anzeigeelement [12], brachte diese Substanzklasse in den Brennpunkt der Grundlagenforschung.

Diese Untersuchungen mit einer großen Bandbreite von Methoden [12,40–44] [74,98–108] waren lange auf Flüssigkristalle in oberflächenstabilisierten Zellen beschränkt. Es wurden jedoch schon kurz nach der Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle Vorschläge gemacht, diese Substanzen ohne den Einfluß externer Grenzflächen zu untersuchen. Externe Grenzflächen beeinflussen nicht nur die statischen Eigenschaften der LC-Systeme, sondern auch deren Dynamik, die dadurch komplizierter wird, da jede Reorientierung aufgrund der Randankopplung immer auch mit einer elastischen Deformation des Systems verbunden ist. Aus diesem Grund wurde das Konzept der freitragenden Flüssigkristallfilme entwickelt [45–47]. Diese rückten in den letzten Jahren erneut in das wissenschaftliche Interesse, da sich an ihnen die Effekte beim Übergang von einem 3D-System zu einem 2D-System, wie die Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen oder spontane Ordnungsphänomene, sehr gut beobachten lassen [48–64,68,71–74]. Diese Untersuchungen betrafen im wesentlichen statische Eigenschaften der

---

freitragenden Filme. Es gibt hingegen nur wenige dynamische Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten solcher freitragender Filme in äußeren Feldern, besonders solcher aus ferroelektrischen Flüssigkristallen [65–68,82–86]. Freitragende Filme bieten bei dynamischen Untersuchungen den Vorteil, daß durch das Fehlen der Randankopplung an festen Grenzflächen die Direktorreorientierung ohne Nebeneffekte beobachtbar ist und damit leichter interpretierbar wird.

In den letzten Jahren hat sich in der IR-Spektroskopie mit der Etablierung der 2D-IR-Technik zur zeitaufgelösten Messung von Orientierungsprozessen in verschiedensten Systemen [91–94] ein breites Anwendungsspektrum ergeben. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, die Wirkung makroskopischer Reorientierungsprozesse auf die mikroskopische (inter- und intramolekulare) Dynamik zu untersuchen. Diese Technik wurde schon in großem Maße auf die Reorientierungsdynamik polymerer und niedermolekularer Flüssigkristallsysteme in oberflächenstabilisierten Zellen angewendet [99–108].

Ziel dieser Arbeit ist es, einerseits die Reorientierungsdynamik freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme zu untersuchen und andererseits mittels IR-Modulationstechniken Aussagen zur Umorientierung einzelner Molekülgruppen zu gewinnen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein IR-Modulationsgitterspektrometer aufgebaut. Durch Verwendung einer von uns entwickelten miniaturisierten Elektrodenanordnung können elektrische Felder ( $1 \text{ Hz} - 10^4 \text{ Hz}$ ) an den freitragenden Film ohne galvanischen Kontakt angelegt werden. Durch die Analyse des dynamischen Dichroismus bestimmter IR-Absorptionsbanden läßt sich sowohl die kollektive Dynamik des FLC-Films, als auch die innermolekulare Antwort des Systems auf das angelegte äußere elektrische Feld bestimmen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 möchte ich eine Einführung in die Grundlagen der Physik ferroelektrischer Flüssigkristalle geben. Hier werden insbesondere die theoretischen Vorhersagen für das Verhalten am Phasenübergang  $\text{SmA}/\text{SmC}^*$  vorgestellt und die grundlegenden dynamischen Gleichungen für die  $\text{SmC}^*$ -Phase (Goldstone-mode) und die  $\text{SmA}$ -Phase (Soft-mode, elektrokliner Effekt) abgeleitet. Im Kapitel 3 werden die in der Literatur diskutierten Modelle zur Reorientierung freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme in

linearen<sup>1</sup> elektrischen Feldern, "Kink switching" von Demikhov [68] und ein Modell von Stannarius [78] auf Grundlage der Goldstone-mode, sowie das Modell von Kilian [81] zur Reorientierung in rotierenden Feldern vorgestellt. Einen Überblick über die Grundlagen und die Methode der IR-Modulationsspektroskopie wird in Kapitel 4 gegeben. Dabei wird besonders die Methode der 2D-IR Korrelationsanalyse diskutiert. Der von mir entwickelte Meßaufbau mit der Doppelmodulationstechnik zur Messung des dynamischen linearen Dichroismus wird im Kapitel 5 vorgestellt. Die Ergebnisse der IR-Modulationsspektroskopie und damit Aussagen zur Reorientierungsdynamik einzelner molekularer Gruppen werden in Kapitel 6 präsentiert. Im Kapitel 7 werden die Ergebnisse zum Reorientierungsverhalten in linearen und rotierenden elektrischen Feldern gezeigt und mit den bestehenden Theorien verglichen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und der sich daraus ergebenden Aussagen erfolgt in Kapitel 8.

---

<sup>1</sup>Unter einem linearen elektrischen Feld versteht man im Rahmen dieser Arbeit ein elektrisches Wechselfeld zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden, dessen Feldvektor zwischen diesen umschaltet. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit auch das Verhalten in rotierenden elektrischen Feldern untersucht, d.h. hier ändert der Feldvektor während einer Periode des angelegten Feldes seine Richtung um 360°.

---

## Kapitel 2

# Grundlagen der Physik ferroelektrischer Flüssigkristalle

### 2.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind organische Substanzen, die beim Abkühlen statt eines Phasenüberganges von der ungeordneten isotropen Phase in eine hochgeordnete kristalline Phase verschiedene Zwischenphasen, sogenannte Mesophasen, ausbilden. Die physikalischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen liegen zwischen denen einer isotropen Flüssigkeit und eines kristallinen Festkörpers. Die Mesophasen sind durch eine Orientierungsfernordnung gekennzeichnet, d.h. die Molekülachsen sind im Mittel in eine Richtung ausgerichtet, während im Gegensatz zum Kristall die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt sein können. Es existiert also keine Positionsfernordnung.

Es werden zwei Klassen flüssigkristalliner Verbindungen unterschieden, die thermotropen Flüssigkristalle, bei ihnen wird die Phasenänderung ausschließlich von der Temperatur beim Aufheizen bzw. Abkühlen bestimmt und die lyotropen Flüssigkristalle. Hier wird der Mesophasencharakter erst bei Zugabe eines Lösungsmittels, meist Wasser, ausgebildet und ist somit konzentrations- und temperaturabhängig. Die lyotropen Systeme sind besonders von biophysikalisch-medizinischem Interesse. In dieser Arbeit möchte ich mich auf thermotrope Systeme beschränken, deren Hauptanwendungsfeld in der Displaytechnologie liegt.

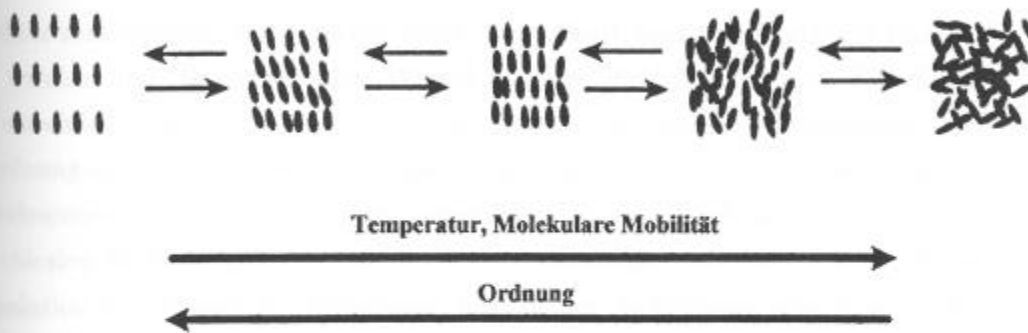


Abbildung 2.1: Beispiel für die Phasenfolge eines Flüssigkristalls. Mit steigender Temperatur durchläuft die Modellschubstanz folgende Phasen: kristallin - SmC - SmA - nematisch - isotrop.

Der flüssigkristalline Zustand wurde vom Biochemiker Reinitzer in Prag erstmals 1888 an Cholesterinderivaten [1] gefunden. Das grundlegende physikalische Verständnis wurde jedoch erst durch die Arbeiten von O. Lehmann [2], G. Friedel [3] und D. Vorländer [4] erreicht.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Ausbildung flüssigkristalliner Mesophasen ist eine Formanisotropie im Molekülaufbau. Die Formanisotropie kann durch einen stäbchenförmigen (calamitischen), brettförmigen (sanidischen) oder scheibenförmigen (diskotischen) Aufbau gewährleistet werden. In dieser Arbeit werden nur calamitische Moleküle diskutiert. Die Struktur der Phasen calamitischer Flüssigkristalle kann durch zunehmende Ordnung beim Abkühlen aus der isotropen Phase klassifiziert werden [5–7].

Die flüssigkristalline Phase mit der niedrigsten Symmetrieordnung bei achiralen Mesogenen ist die nematische Phase (bei chiralen Mesogenen die cholesterinische Phase). In der nematischen Phase existiert lediglich eine Orientierungsfernordnung, d.h. die Mesogene sind im Mittel parallel in eine Richtung orientiert. Diese Richtung wird durch den Direktor  $\vec{n}(\vec{r})$  beschrieben. Wird die Temperatur weiter verringert erreicht man bei vielen Substanzen höhergeordnete, sogenannte smektische, Phasen. Diese sind durch eine zusätzliche Schichtstruktur gekennzeichnet. Bei Zuordnung der smektischen Phasen wird die Klassifikation nach Sackmann und Demus [7] verwendet. Man unterscheidet ungetiltete smektische Phasen bei denen der

Direktor senkrecht zur Schichtebene steht (SmA, SmB, SmE) und getiltete Phasen bei welchen der Direktor einen Winkel mit der Schichtnormalen (Tiltwinkel  $\theta$ ) einschließt (SmC, SmF, SmG, SmH, SmI). Eine weitere Verfeinerung der Zuordnung erhält man, wenn Ordnungsmerkmale innerhalb der smektischen Schicht hinzukommen. Die in dieser Arbeit behandelten Phasen SmA und SmC (SmC\*, bei chiralen Molekülen) haben innerhalb der smektischen Schichten keine weitere Korrelation der Mesogene, wohingegen z.B. in der SmG-Phase eine hexagonale Packung der Mesogene innerhalb der Schichten auftritt.

## 2.2 Ferroelektrizität

Ferroelektrizität ist eine aus der Festkörperphysik [8,9] bekannte Erscheinung, welche an Kristallstrukturen mit einer polaren Achse gebunden ist. Der Zusammenhang zwischen der Polarisation  $\vec{P}$  und elektrischer Feldstärke  $\vec{E}$  ist in diesen Substanzen nichtlinear und zeigt Hystereseerscheinungen. In Analogie zu Ferromagnetika werden solche Stoffe als Ferroelektrika bezeichnet. Ursache für das Auftreten dieser Erscheinung ist die Existenz orientierter permanenter Dipole.

Das Phänomen der Ferroelektrizität in Festkörpern ist im Jahre 1921 von J. Valasek [10] in Rochelle-Salzen entdeckt worden. Es stellt damit ein relativ junges Phänomen in der Physik dar. Im Jahre 1975 leitete R. B. Meyer mittels einfacher Symmetrieüberlegung die Existenz ferroelektrischer Eigenschaften in SmC-Phasen, die von chiralen Molekülen gebildet werden (SmC\*-Phase) her, und erbrachte dafür den experimentellen Beweis [11]. In den nächsten Abschnitten möchte ich die wichtigsten Eigenschaften dieser ferroelektrischen Flüssigkristallphase beschreiben.

## 2.3 Symmetrieüberlegung zur Entstehung der Ferroelektrizität in SmC\*-Phasen

Die SmC-Phase, gebildet aus achiralen Molekülen, ist eine getiltete Phase, die zwei fundamentale Symmetrieoperationen erlaubt. Das sind einmal die Drehung um die kurze Molekülachse ( $C_2$ ) und die Möglichkeit der Spiegelung an der xz-Ebene ( $\sigma_{xz}$ )

wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Die erste Symmetrieoperation ist typisch für alle bisher bekannten flüssigkristallinen Phasen, aus ihr folgt sofort

$$\bar{n} = -\bar{n}. \quad (2.1)$$

Das heißt, der Direktor<sup>1</sup> ist invariant gegen eine 180° -Rotation um die kurze



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer einzelnen SmC-Schicht

Molekülachse. Diese fundamentale Eigenschaft wird auch als "Head to Tail"-Invarianz bezeichnet. Aus dieser Beziehung folgt, daß die Polarisation keine Komponente entlang des Direktors (also der Moleküllängsachse) haben kann, da sonst Bedingung 2.1 verletzt wird. Demnach gilt

$$\vec{P} \perp \bar{n} \quad (2.2)$$

Anders geschrieben lautet diese Beziehung

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{pmatrix} -P_x \\ P_y \\ -P_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

einzig die y-Komponente des Polarisationsvektors ist bleibt unverändert. Die Symmetrieoperation der Spiegelung

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{pmatrix} P_x \\ -P_y \\ P_z \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

<sup>1</sup>Daraus sieht man, daß der Direktor kein Vektor im klassischen Sinne ist !



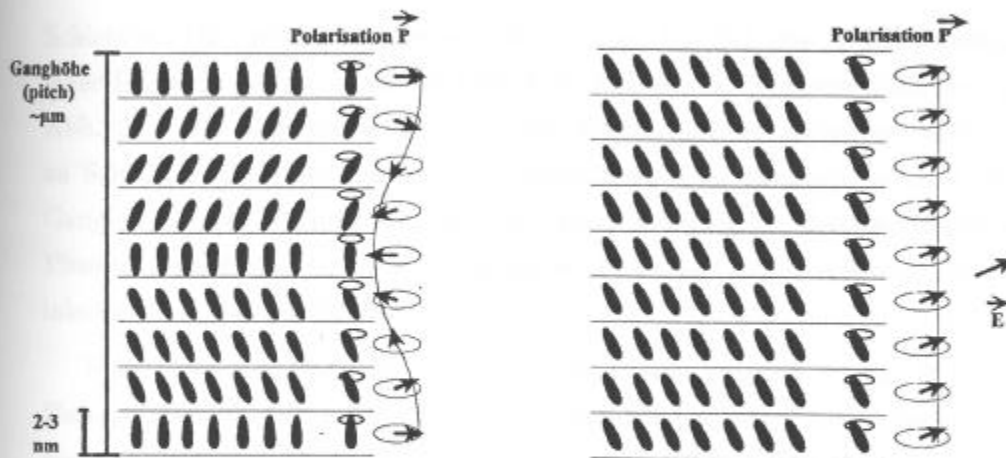


Abbildung 2.3: In dicken (makroskopischen) Proben bildet sich zur Minimierung der freien Energie eine helikale Überstruktur aus. Die Querkomponenten der Polarisation mitteln sich aus, es existiert keine Nettopolarisation. Durch Anlegen eines Gleichfeldes kann die helikale Überstruktur aufgewunden werden. Dadurch orientieren sich die Querkomponenten der Polarisation in eine Richtung und es entsteht eine Nettopolarisation, die induzierte spontane Polarisation genannt wird.

läßt die x- und die z-Komponente unverändert. Eine kombinierte Ausführung dieser Symmetrioperationen zeigt keine Komponente des Polarisationsvektors, die unverändert bleibt. Daraus folgt, daß achirale SmC-Phasen nicht ferroelektrisch sein können.

Die Bildung der smektischen Schicht aus chiralen Mesogenen (SmC\*-Phase) verringert die Symmetrie der Schicht, weil die Symmetrioperation der Spiegelung ( $\sigma_{xz}$ ) nicht mehr möglich ist. Als einzige erlaubte Symmetrioperation verbleibt die Drehung ( $C_2$ ). Bei dieser Operation bleibt die Querkomponente des Polarisationsvektors  $\vec{P}$  nach Gleichung 2.3 unverändert. Damit existiert die Möglichkeit der Ausbildung einer spontanen Polarisation in y-Richtung, welche sowohl senkrecht zum Molekül als auch senkrecht zur Schichtnormalen liegt, wenn das Molekül ein Dipolmoment in Querrichtung besitzt.

Diese einfache Symmetrieüberlegung bezieht sich auf eine einzelne freie smektische Schicht ohne Wechselwirkung zu den Nachbarschichten. Eine Probe mit der Dicke  $\sim 10\mu\text{m}$  besteht auf makroskopischer Skala aus mehreren 100 smektischen



Schichten. Die Schichtdicke einer Schicht liegt bei 2-3 nm. Durch Ausbildung einer helikalen Überstruktur wird die freie Energie des Systems minimiert (siehe Abb. 2.3) [12]. Das führt dazu, daß die Tiltrichtung des Direktors von Schicht zu Schicht variiert, bis eine volle Umdrehung auf dem Tiltkonus erreicht ist. Die Ganghöhe dieser Verdrehung wird als "Pitch", analog zu den cholesterinischen Phasen, bezeichnet. Die Größenordnung der Pitch liegt bei einigen  $\mu\text{m}$ . Sie ist also inkommensurabel zur Schichthöhe.

Eine Folge der Helizität ist, daß im feldfreien Zustand in der Probe keine Nettopolarisation existiert, da sich die Querkomponenten der Polarisation der einzelnen Schichten nach einer Umdrehung auf dem Tiltkonus gegenseitig aufheben (siehe Abb. 2.3). Das Anlegen eines Gleichfeldes oder Oberflächeneffekte führen zu einer Aufwindung der helikalen Überstruktur (siehe Abb. 2.3) [13]. Dabei sind im aufgewundenen Zustand alle Schichtdirektoren und damit im Mittel alle Mesogene in die gleiche Richtung geneigt, und die Polarisation zeigt in allen Schichten in die gleiche Richtung. Die entstehende Nettopolarisation ist die Summe der Schichtpolarisationen<sup>2</sup> und wird als spontane Polarisation bezeichnet. Da der ferroelektrische Zustand erst durch Anlegen eines Gleichfeldes oder spezielle Oberflächeneffekte in Zellen erzeugt wird spricht man von "induzierter spontaner Polarisation".

Die hier gezeigten Symmetrieüberlegungen zeigen zwar das Vorhandensein einer spontanen Polarisation, jedoch wurde die Auswirkung molekularer Bewegungen, wie beispielsweise Rotation um die Moleküllängsachse, zunächst nicht betrachtet. Eine in der Literatur diskutierte Frage war daher: "Wie erfolgt die lokale Bewegung der Moleküle um die Moleküllängsachse, damit eine spontane Polarisation auftreten kann?"

Es existiert einerseits das Konzept einer schnellen Rotation um die Moleküllängsachse, die beim Übergang von der SmA-Phase in die SmC\*-Phase immer stärker behindert wird [14-17]. Andererseits kann statt einer freien unbehinderten Rotation in der SmA-Phase und deren starker Behinderung in der ferroelektrischen SmC\*-Phase, eine behinderte Rotation (Libration) in der

<sup>2</sup>Die Schichtpolarisation ist aber ungleich der Summe der molekularen Dipolmomente pro Schicht [20]

SmA-Phase angenommen werden. In der SmA-Phase sind dabei die lateralen Dipolmomente isotrop verteilt, während in der SmC\*-Phase eine Anisotropie wegen der Kombination von Tilt und Chiralität zu erwarten ist [18,19]. In experimentellen Untersuchungen zur lokalen Dynamik ferroelektrischer Flüssigkristalle, die in dielektrischen Messungen von Schönfeld [19,44],  $C^{13}$  NMR- Untersuchungen von Yoshizawa [95,96] und IR-Untersuchungen von Takezoe [97] vorgestellt wurden, konnte das Konzept der Libration bestätigt werden. In der weiteren Diskussion möchte ich dieses Konzept zur Interpretation meiner Meßergebnisse benutzen.

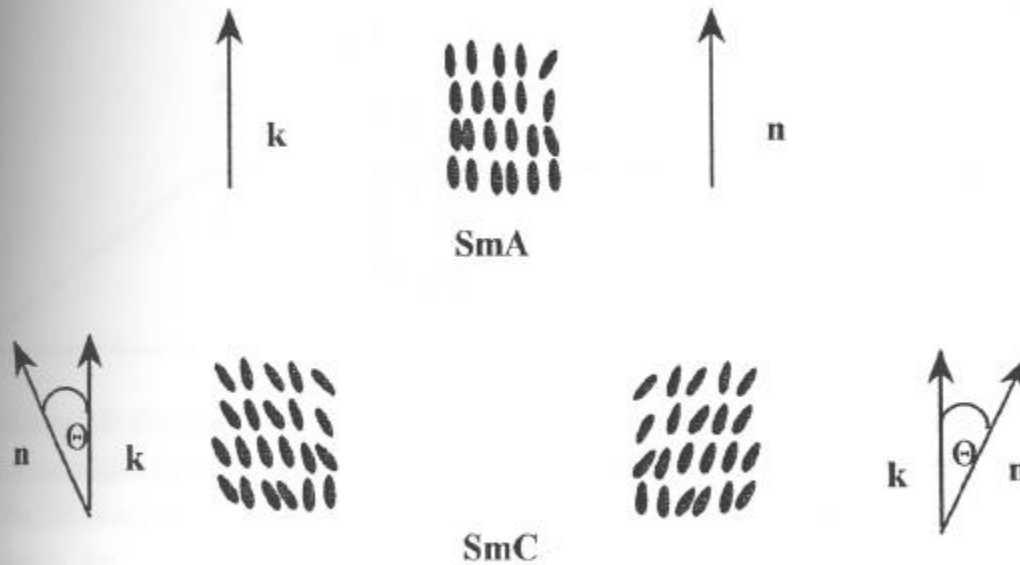


Abbildung 2.4: Symmetriebrechung am Phasenübergang  $SmA-SmC$ . Die Zustände  $\Theta > 0$  und  $\Theta < 0$  sind identisch bezüglich einer  $\pi$ -Rotation um die Schichtnormale  $k$ . Daher kann die Energieentwicklung nur gerade Potenzen vom  $\Theta$  enthalten.

## 2.4 Thermodynamische Beschreibung der $SmC^*$ -Phase

### 2.4.1 Freie Energie der $SmC$ -Phase

Der größte Teil der Substanzen, die  $SmC$ -Phasen (oder  $SmC^*$ -Phasen) ausbilden, erreicht diese über einen Phasenübergang 2. Ordnung aus einer  $SmA$ -Phase. Aus diesem Grunde zeigt die Diskussion dieses Phasenüberganges wichtige Eigenschaften dieser Phasen auf.

In der  $SmC$ -Phase existiert keine spontane Polarisation, darum ist hier als einziger Ordnungsparameter der Tiltwinkel  $\Theta$ , der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Schichtnormalen der smektischen Schicht, zu betrachten.

Die freie Energiedichte der  $SmC$ -Phase wird als Landau-Entwicklung nach Potenzen von  $\Theta$  [20] beschrieben. Die Entwicklung kann nur geradzahlig Potenzen von  $\Theta$  enthalten, da die freie Energiedichte unabhängig vom Vorzeichen von  $\Theta$  sein

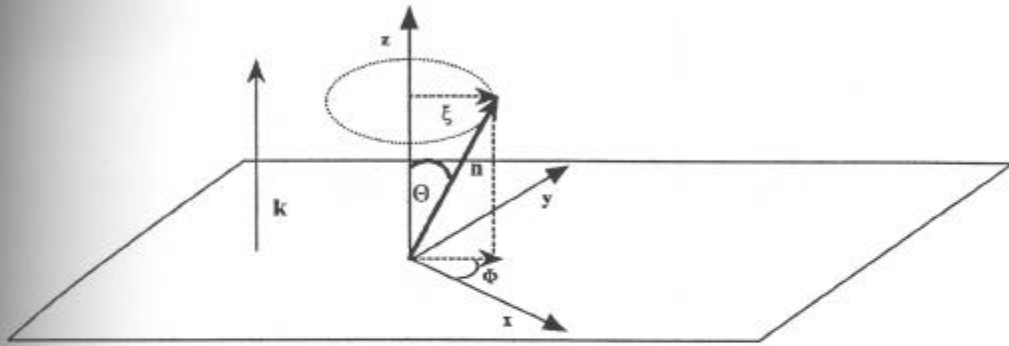


Abbildung 2.5: Grundgeometrie einer SmC-Schicht. Die Moleküle sind bezüglich der Schichtnormalen  $k$  gekippt und schließen mit ihr den Tiltwinkel  $\Theta$  ein. Die Projektion auf die Schichtebene wird als C-Direktor oder Ordnungsparameter  $\xi$ , bezeichnet.  $\Phi$  beschreibt den Tiltazimutwinkel.

muß. In der Probe können vom Molekül beide Lagen angenommen werden (siehe Abbildung 2.4). Somit ergibt sich

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a_L\Theta^2 + \frac{1}{4}b_L\Theta^4 + \frac{1}{6}c_L\Theta^6 + \dots \quad (2.5)$$

Für einen Phasenübergang 2. Ordnung SmA-SmC ist der 2. Koeffizient der Landau-Entwicklung  $b_L > 0$  und nur schwach temperaturabhängig, wohingegen der erste Koeffizient der Landau-Entwicklung  $a_L$  am Phasenübergang ( $T = T_C$ ) sein Vorzeichen ändern muß. Das führt mit  $a_L = \alpha_L(T - T_C)$  zu folgendem Ausdruck für  $F$ :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha_L(T - T_C)\Theta^2 + \frac{1}{4}b_L\Theta^4 + \frac{1}{6}c_L\Theta^6 + \dots \quad (2.6)$$

In der Nähe des Phasenübergangs  $T - T_C \sim 0$  ist  $\Theta$  klein und der  $\Theta^6$ -Term kann vernachlässigt werden<sup>3</sup>. Eine Minimierung der freien Energiedichte nach  $\Theta$  liefert:

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = 0 = \alpha_L(T - T_C)\Theta + b_L\Theta^3 \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 besitzt zwei Lösungen:

$$\Theta = 0 \quad (2.8)$$

<sup>3</sup>Die Vernachlässigung des Terms ist nur bei der Betrachtung als Phasenübergang 2. Ordnung gerechtfertigt [6].

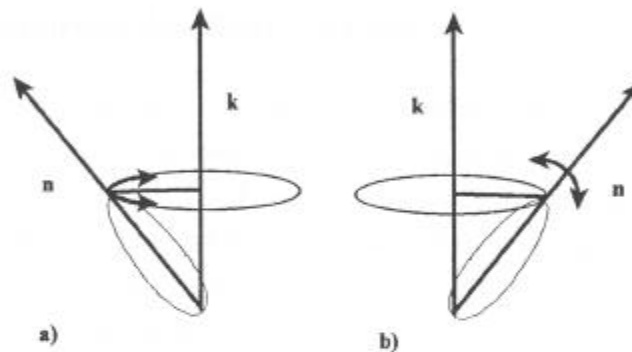


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der beiden kollektiven Moden in SmC (SmC\*) a) Goldstone-mode: Fluktuation auf dem Tiltkonus, wird in der SmC\*-Phase zum ferroelektrischen Schalten. b) Soft-mode: Fluktuation des Tiltwinkels, tritt auch in SmA auf.

diese Lösung entspricht der SmA-Phase und

$$\Theta = \sqrt{\left(\frac{\alpha_L}{b_L}\right) (T_C - T)}, \quad (2.9)$$

welche die SmC-Phase beschreibt. Beim Eintritt in die SmC-Phase kippen die Moleküle, wie in Abbildung 2.5 gezeigt. Jedoch ist auf dem Tiltkonus keine Richtung ausgezeichnet. Der Tiltazimuthwinkel  $\Phi$  beeinflusst die freie Energiedichte nicht [20]. Man findet folglich eine Entartung bezüglich des Tiltazimuthwinkels. Daher hat der vollständige Ordnungsparameter zwei Komponenten, den Betrag des Tiltwinkels  $\Theta$  und seine Orientierung im Raum, gegeben durch den Tiltazimuthwinkel  $\Phi$ . Beide Komponenten können in komplexer Form geschrieben werden:

$$\xi = \Theta e^{i\Phi} \quad (2.10)$$

Es können somit zwei kollektive Moden (siehe Abb. 2.6) in SmC-Phasen auftreten, die Variation des Tiltwinkels (Soft-mode) und die Variation des Tiltazimuthwinkels (Goldstone-mode)<sup>4</sup>.

<sup>4</sup>Diese Bezeichnungen wurden von korrespondierenden Phänomenen aus der Festkörperphysik übernommen.

## 2.4.2 Freie Energie der SmC\*-Phase

Nach der Diskussion der freien Energie in der SmC-Phase, die uns einen Einblick über die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels gegeben hat, möchte ich nun die freie Energie der SmC\*-Phase behandeln [20]. In Abschnitt 2.3 wurde gezeigt, daß SmC\*-Phasen eine helikale Überstruktur haben und nach Aufwindung derselben eine spontane Polarisierung zeigen. Zuerst muß man von einem zweiten Ordnungsparameter, der spontanen Polarisierung  $P$ , ausgehen. Der Einfluß der Polarisierung auf die freie Energiedichte läßt sich folgendermaßen beschreiben

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a_L\Theta^2 + \frac{1}{4}b_L\Theta^4 + \frac{1}{2\chi}P^2 - fP\Theta \dots \quad (2.11)$$

$P$  muß, genau wie  $\Theta$  in der SmC-Phase, quadratisch in die freie Energie eingehen, da das Molekül zwei Lagen wie in der SmC-Phase (siehe Abb.: 2.4) annehmen kann und die freie Energie unabhängig vom Vorzeichen von  $P$  sein muß.  $\Theta$  und  $P$  sollen in dieser Betrachtung als unabhängige Variablen angesehen werden. Es existiert jedoch ein linearer Kopplungsterm  $\sim P\Theta$ , da sich ohne Tilt keine spontane Polarisierung nach den Überlegungen in Kapitel 2.3 herausbilden kann. Für die Vorfaktoren gelten die Voraussetzungen aus 2.4.1. Die verallgemeinerte Suszeptibilität  $\chi$  ist stets positiv und temperaturunabhängig. In dieser Form wird in der freien Energiedichte keine Aussage über die helikale Überstruktur gemacht. Mit  $p$  als Pitch führt man den Wellenvektor  $q$  in der Form:

$$q = \frac{2\pi}{p} \quad (2.12)$$

ein. Aufgrund der helikalen Struktur des Direktorfeldes im Raum muß  $F$  nun vom vollständigen Ordnungsparameter  $\xi$  (Tiltwinkel und Tiltazimutwinkel) abhängen. Man nimmt an, daß sich die Helix in  $z$ -Richtung ausbilden soll und alle smektischen Schichten parallel zur  $xy$ -Ebene angeordnet sind (vgl. Abb 2.5). Als Ortsableitungen brauchen nur Ableitungen  $\partial/\partial z$  berücksichtigt werden, wenn man alle Variationen in der Schichtebene<sup>5</sup> vernachlässigt. Zum weiteren Vorgehen empfiehlt es sich, einen zwei-komponentigen Vektorordnungsparameter  $\vec{\xi} = (\xi_x, \xi_y)$  einzuführen. Er steht in folgender Relation zu dem in Gleichung 2.10 in der SmC-Phase gefundenen:

$$\vec{\xi} = \Theta e^{i\Phi} = (\Theta \cos \Phi, \Theta \sin \Phi) = (\xi_x, \xi_y) \quad (2.13)$$

<sup>5</sup>Das bedeutet, daß innerhalb einer Schicht homogene Ordnung herrscht.

Ich möchte nun eine Darstellung der freien Energie benutzen, die von Blinc und Žekš [21] eingeführt wurde. Für kleine Tiltwinkel sei

$$\vec{\xi} = (\xi_x, \xi_y) = (n_z n_x, n_z n_y) \quad (2.14)$$

Es wurde nun gezeigt, das sich folgende invariante Terme ergeben:

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} a_L (\xi_x^2 + \xi_y^2) + \frac{1}{4} b_L (\xi_x^2 + \xi_y^2)^2 + \frac{1}{2\chi} (P_x^2 + P_y^2) \\ & + C(P_x \xi_y - P_y \xi_x) + \frac{1}{2} K_{33} \left[ \left( \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right)^2 \right] \\ & - \Lambda \left( \xi_x \frac{\partial \xi_y}{\partial z} - \xi_y \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right) - \mu \left( P_x \frac{\partial \xi_x}{\partial z} - P_y \frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die ersten drei Terme sind identisch zu den korrespondierenden Termen in Gleichung 2.11. Die Modifikation des bilinearen Terms von

$$-fP\Theta \implies +C(P_x \xi_y - P_y \xi_x) \quad (2.16)$$

berücksichtigt den chiralen Charakter in der Kopplung zwischen P und  $\Theta$ . Dieser Term wechselt sein Vorzeichen wenn man von einem rechts- in ein linkshändiges Koordinatensystem übergeht. Das bedeutet, der optische Gegenpart einer chiralen Substanz zeigt die spontane Polarisation in genau entgegengesetzte Richtung. Es gibt noch einen zweiten Term mit der gleichen Symmetrieeigenschaft, der am Ende dieses Abschnitts noch ausführlich diskutiert wird :

$$- \Lambda \left( \xi_x \frac{\partial \xi_y}{\partial z} - \xi_y \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right) \quad (2.17)$$

Die Konstante C in Gleichung 2.16 ist der piezoelektrische Koeffizient, welcher beschreibt, daß ein Tilt der Moleküle zu einer Kompression der Schichten und zu einer Ladung an den Außenrändern der Schichten führt.

Der elastische Anteil wird durch den  $K_{33}$ -Term

$$\frac{1}{2} K_{33} \left[ \left( \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

beschrieben, denn die lokale Deformation entspricht einer lokalen Verbiegung (bend).

Der verbleibende nicht-chirale Term beschreibt die flexoelektrische Kopplung zwischen der Verdrillung und der spontanen Polarisation [22].

$$- \mu \left( P_x \frac{\partial \xi_x}{\partial z} - P_y \frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right) \quad (2.19)$$

Das Phänomen der lokalen Polarisation durch eine inhomogene Direktorverteilung wurde in Nematzen von Meyer entdeckt [23] und wirkt hier auch in einer komplexen Weise, die aber in dieser Betrachtung vernachlässigt werden soll [20,24,25].

Ich möchte nun noch den Term 2.17 diskutieren. Er beschreibt die Chiralität und wurde zuerst von Lifshitz in der statistischen Physik eingeführt. Dieser Term wird gemeinhin als Lifshitz-Invariante bezeichnet. Durch die Symmetrie der Phase ist es gegeben, daß der Ordnungsparameter eine räumliche, nämlich helikoidale, Variation erfährt. Für kleine Tiltwinkel kann man auch schreiben:

$$\left( \xi_x \frac{\partial \xi_y}{\partial z} - \xi_y \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right) \rightarrow n_x \frac{\partial n_y}{\partial z} - n_y \frac{\partial n_x}{\partial z} \quad (2.20)$$

Das entspricht der Formulierung für cholesterinische Flüssigkristalle und erfüllt genau die geforderte  $C_2$ -Symmetrie [20].

In Analogie zum vorangegangenen Abschnitt werden die thermodynamischen Eigenschaften, die aus der Gleichung 2.15 folgen, diskutiert.

Mit

$$\Phi(z) = qz \quad (2.21)$$

als Ausdruck für die räumliche Variation des Tiltazimutwinkels erhält man für unsere Ordnungsparameter Tilt und Polarisation:

$$(\xi_x, \xi_y) = (\Theta \cos(qz), \Theta \sin(qz)) \quad (2.22)$$

$$(P_x, P_y) = (-P \sin(qz), P \cos(qz)). \quad (2.23)$$

Einsetzen in Gleichung 2.15 liefert unter Weglassen des konstanten Terms

$$F = \frac{1}{2} \alpha_L (T - T_C) \Theta^2 + \frac{1}{4} b_L \Theta^4 + \frac{1}{2\chi} P^2 - (\mu q + C) P \Theta + \frac{1}{2} K_{33} q^2 \Theta^2 - \Lambda q \Theta^2. \quad (2.24)$$

Man sieht, daß die flexo- und piezoelektrischen Anteile sich in einer bilinearen Form ausdrücken lassen. Eine Minimierung nach  $P$  ergibt:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = \frac{1}{\chi} P - (\mu q + C) \Theta \quad (2.25)$$

und zeigt den linearen Zusammenhang von  $P$  und  $\Theta$ :

$$P = \chi(\mu q + C) \Theta \quad (2.26)$$



Der Gleichgewichtswert der Pitch ergibt sich nach

$$\frac{\partial F}{\partial q} = 0 = -\mu P\Theta + K_{33}q\Theta^2 - \Lambda\Theta^2, \quad (2.27)$$

woraus sich nach Einsetzen von Gleichung 2.26 ein temperaturunabhängiger Wert von

$$q = \frac{\Lambda + \mu\chi C}{K_{33} - \chi\mu^2} = \frac{\tilde{\Lambda}}{\tilde{K}_{33}} \quad (2.28)$$

ergibt. Abschließend möchte ich noch die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels in Analogie zu Gleichung 2.9 angeben

$$\Theta = \sqrt{\frac{\alpha_L}{b_L}[(T_C - T) + \frac{1}{\alpha}(\chi C^2 + \tilde{K}_{33})]}. \quad (2.29)$$

Man sieht, daß die Phasenübergangstemperatur durch die helikale Überstruktur zu höheren Werten verschoben ist. Die Landau-Entwicklung ist nur ein Hilfsmittel zur Beschreibung, und zeigt nicht alle Effekte welche in SmC\*-Phasen auftreten. Die lineare Kopplung zwischen P und  $\Theta$  wurde experimentell nicht vollständig bestätigt [26]. Die Temperaturunabhängigkeit der Ganghöhe der Helix steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen [27,28]. Es wurden verschiedene Erweiterungen dieses Modells durchgeführt um diese Unstimmigkeiten zu beseitigen [18,29-32]. Eine ausführliche Diskussion dazu findet man im Buch von Goodby [20] und der Dissertation von Schönfeld [19].

## 2.5 Eigenschaften der kollektiven Moden ferroelektrischer Flüssigkristalle

### 2.5.1 Direktorreorientierung in der SmC\*-Phase

Ich möchte nun diskutieren, welche Wechselwirkungen es zwischen den Molekülen in der ferroelektrischen SmC\*-Phase und angelegten äußeren elektrischen Feldern gibt und welche Konsequenzen diese für das Verhalten dieser Phase im Experiment haben.

Der wichtigste Unterschied zu den bereits gut untersuchten Nematen und nicht-ferroelektrischen Smekten [5,6,33-36] ist die Existenz der spontanen Polarisierung,

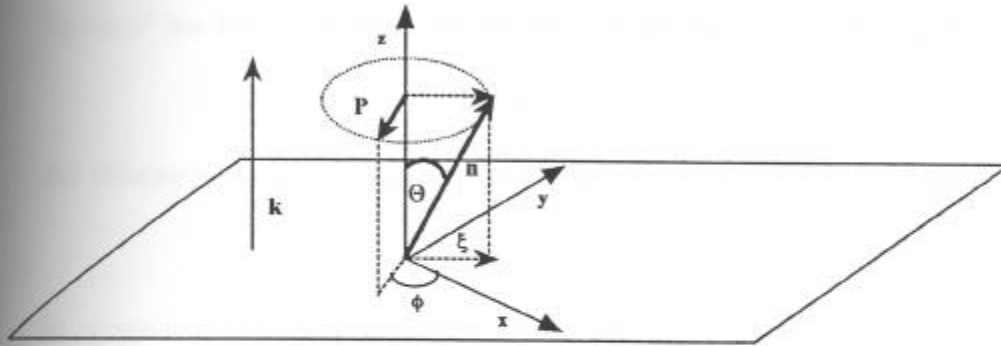


Abbildung 2.7: Grundgeometrie einer  $SmC^*$ -Schicht. Die Moleküle sind bezüglich der Schichtnormalen  $k$  gekippt und schließen mit ihr den Tiltwinkel  $\Theta$  ein. Die Projektion auf die Schichtebene wird als C-Direktor oder Ordnungsparameter  $\xi$  bezeichnet.  $\phi$  beschreibt den Winkel zwischen spontaner Polarisierung und  $x$ -Achse in deren Richtung das elektrische Feld angelegt wird.

durch die das dynamische Verhalten ferroelektrischer Smekten gegenüber nicht ferroelektrischen Smekten abweicht.

In Analogie zur Diskussion in Nematen [33,37,38] geht man vom Drehmomentengleichgewicht auf dem Direktor aus.<sup>6</sup> Man unterscheidet in ferroelektrischen Flüssigkristallen drei Beiträge, die das Gesamtdrehmoment beeinflussen. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt liegt der spontane Polarisationsvektor  $\vec{P}$  in der  $xy$ -Ebene (siehe Abb. 2.7). Legt man nun ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  in  $x$ -Richtung an, wird es mit dem Polarisationsvektor  $\vec{P}$  wechselwirken mittels:

$$\vec{\Gamma}_{pot} = \vec{P} \times \vec{E}. \quad (2.30)$$

Wenn man mit  $\phi$  den Winkel zwischen  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$  bezeichnet, ergibt sich Gleichung 2.30 zu

$$\Gamma_{pot}(\vec{r}, t) = PE \sin(\phi(\vec{r}, t)). \quad (2.31)$$

Der zweite Beitrag ist der Beitrag der elastischen Drehmomente, die versuchen,  $\vec{n}$  in der gesamten Probe homogen auszurichten. Nach der elastischen Theorie für

<sup>6</sup>Die Drehmomente sind natürlich Drehmomente pro Volumen, werden aber in dieser Betrachtung immer nur als Drehmomente bezeichnet.

Nemat<sup>7</sup> von Frank und Oseen [37,38] läßt sich der Term nach [20] schreiben als

$$\Gamma_{ela} = K \nabla^2 \phi. \quad (2.32)$$

Der Direktorreorientierung entgegen wirkt der viskose Dämpfungsterm<sup>8</sup> mit

$$\Gamma_{vis} = -\gamma \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.33)$$

Im dynamischen Gleichgewicht gilt unter Vernachlässigung des Trägheitsterms [20,33]

$$\Gamma_{pol} + \Gamma_{ela} + \Gamma_{vis} = 0 \quad (2.34)$$

oder

$$PE \sin(\phi) + K \nabla^2 \phi = \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (2.35)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich zwei fundamentale Größen ableiten, einmal die Kohärenzlänge

$$\xi_c = \sqrt{\frac{K}{PE}} \quad (2.36)$$

und die charakteristische Reorientierungszeit

$$\tau = \frac{\gamma}{PE} \quad (2.37)$$

Ein Term ist bei diesen Betrachtungen noch nicht berücksichtigt worden. Der Term, der die Kopplung zwischen dem angelegten elektrischen Feld und der Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten  $\Delta\epsilon$  analog zu Nemat<sup>5</sup> [5,6,33] beschreibt, ist:

$$\Gamma_{diel} = \Delta\epsilon \sin^2 \Theta E^2 \sin \phi \cos \phi. \quad (2.38)$$

Er ist in ferroelektrischen Flüssigkristallen um Größenordnungen kleiner als der Kopplungsterm zwischen der spontanen Polarisation und dem elektrischen Feld, hat aber ebenfalls Auswirkungen auf das Reorientierungsverhalten ohne jedoch die charakteristische Zeit zu beeinflussen. Die vollständige Bewegungsgleichung des

<sup>7</sup>Es handelt sich hierbei um eine Ein-Konstanten-Näherung. Meist wird  $K$  mit  $K_{33}$  analog zu Gleichung 2.15 und [20] identifiziert wobei für das Skalierungsverhalten gilt  $K = K_{33} \sin^2 \Theta$ .

<sup>8</sup>In dieser Arbeit wird die Viskosität der Reorientierung auf dem Tiltkonus mit  $\gamma$  bezeichnet.  $\gamma$  wird mit der Rotationsviskosität  $\gamma_i$  in Nemat<sup>5</sup> identifiziert [20] und skaliert ebenso wie die elastische Konstante mit  $\sim \sin^2 \Theta$ .

Direktors in der ferroelektrischen SmC\*-Phase lautet folglich unter Vernachlässigung von  $\Theta(t)$ :

$$PE \sin \phi + \Delta \epsilon \sin^2 \Theta E^2 \sin \phi \cos \phi + K \nabla^2 \phi = \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (2.39)$$

Geometrisch gesehen beschreibt diese Gleichung die Reorientierung auf dem Tiltkonus, also die Goldstone-mode. Dieses ist der Effekt, der in dieser Arbeit in freistehender Geometrie in der SmC\*-Phase untersucht wird.

### 2.5.2 Effekt eines elektrischen Feldes in der SmA-Phase

R. B. Meyer zeigte in einer Arbeit aus dem Jahre 1977 [39], daß auch in der SmA-Phase chiraler Moleküle optische Modulationseffekte beim Anlegen eines elektrischen Feldes beobachtet werden, die mit der Ausbildung eines Tiltwinkels beim Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zu den smektischen Schichten gekoppelt sind. Er bezeichnete diese Erscheinung als "elektroklinen Effekt". Ich möchte nun die Bewegungsgleichung des Direktors für diesen Effekt nach [20] ableiten.

Das Zustandekommen dieses Effekts wird folgendermaßen erklärt: Ein elektrisches Feld parallel zu den smektischen Schichten führt zu einer Behinderung der Librationsbewegung und damit zu einer Anisotropie der Verteilung der lateralen Dipolmomente. Daraus folgt ein Nettodipolmoment, das nach den Überlegungen in Kapitel 2.3 einen Tiltwinkel  $\Theta$  induziert, der in einer Ebene senkrecht zum Nettodipolmoment und damit senkrecht zum angelegten elektrischen Feld liegen muß.

Zur mathematischen Beschreibung benutzt man den Landau-Ansatz:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} a_L \Theta^2 + \frac{1}{4} b_L \Theta^4 - s E \Theta. \quad (2.40)$$

Unter  $s$  versteht man den Strukturparameter. Er korrespondiert mit einer Polarisation pro radiant (Tiltwinkel), wobei es sich hierbei um eine Materialeigenschaft und nicht um ein induziertes Phänomen wie in der SmC\*-Phase handelt. Unter Annahme kleiner induzierter Tiltwinkel in der SmA-Phase kann man den  $\Theta^4$ -Term in Gleichung 2.40 vernachlässigen. Daraus folgt für eine Minimierung nach  $\Theta$

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = a_L \Theta - s E \quad (2.41)$$

der Gleichgewichtswert für  $\Theta$  ist somit gegeben durch

$$\Theta = \frac{sE}{a_L} = \frac{sE}{\alpha_L(T - T_C)} \quad (2.42)$$

damit läßt sich der elektrokline Koeffizient  $\epsilon_c$  definieren als

$$\Theta = \epsilon_c E \quad (2.43)$$

$$\epsilon_c = \frac{s}{\alpha_L(T - T_C)}$$

Für die Minimierung nach  $E$  ergibt sich:

$$-\frac{\partial F}{\partial E} = P = s\Theta = \frac{s^2 E}{\alpha_L(T - T_C)} \quad (2.44)$$

Dadurch wurde ein Ausdruck für die durch den elektroklinen Effekt induzierte Polarisation gefunden. Der korrespondierende Beitrag zur dielektrischen Suszeptibilität ist

$$\chi_\Theta = \frac{s^2}{\epsilon_0 \alpha_L(T - T_C)} \quad (2.45)$$

Die dielektrische Suszeptibilität divergiert für  $T \rightarrow T_C$  am Phasenübergang.

Zur dynamischen Betrachtung der Direktorreorientierung benutzt man wieder das Drehmomentengleichgewicht. Nach [5,6,20] ist das "treibende" Moment gegeben durch:

$$\Gamma_\Theta = -\frac{\partial F}{\partial \Theta} = -\alpha_L(T - T_C)\Theta + sE. \quad (2.46)$$

Das dämpfende viskose Drehmoment ist

$$\Gamma_{vis} = \gamma_\Theta \frac{\partial \Theta}{\partial t}. \quad (2.47)$$

Im dynamischen Gleichgewicht gilt

$$\Gamma_\Theta + \Gamma_{vis} = 0. \quad (2.48)$$

Die Bewegungsgleichung für den Direktor unter Vernachlässigung des dielektrischen Terms<sup>9</sup> ist somit:

$$\gamma_\Theta \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\alpha_L(T - T_C)\Theta + sE \quad (2.49)$$

<sup>9</sup>Der dielektrische Term wirkt nicht in der Tiltenebene, die Richtung dieser Wechselwirkung liegt immer in der Ebene des angelegten elektrischen Feldes. Für  $\Delta\epsilon < 0$  stabilisiert er den Direktor in der Tiltenebene, und für  $\Delta\epsilon > 0$  dreht er den Direktor aus der Tiltenebene heraus in Richtung des angelegten Feldes. Er ist aber nicht mit der Induktion des Tiltwinkels gekoppelt.

aus der Integration nach  $t$  folgt

$$\Theta(t) = \frac{sE}{\alpha_L(T - T_C)} \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{\alpha_L(T - T_C)t}{\gamma_\Theta}\right) \right) \quad (2.50)$$

Man sieht  $\Theta$  ist linear in  $E$  und für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich die stationäre Lösung aus Gleichung 2.42. Die charakteristische Reorientierungszeit ist hier jedoch unabhängig von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes :

$$\tau = \frac{\gamma_\Theta}{\alpha_L(T - T_C)}. \quad (2.51)$$

Nähert man sich dem Phasenübergang SmA/SmC vergrößert sich diese Responsezeit. Es kommt zur kritischen Verlangsamung (critical slowing down) des elektroklinen Effekts oder der Soft-mode<sup>10</sup> außerdem divergiert die dielektrische Suszeptibilität. Diese Voraussagen konnten experimentell mittels breitbandiger dielektrischer Spektroskopie von Kremer *et. al* [19,40–44] bestätigt werden. Bei optischen Untersuchungen am Phasenübergang SmA/SmC\* ist das Verhalten komplizierter, da sich hier die Goldstone-mode und die Soft-mode verkoppeln. Es wurde von der Chalmers-Gruppe nachgewiesen (siehe Seite 89 ff in [20]), daß bei der Untersuchung der Reorientierung in oberflächenstabilisierten Zellen es erst ab Temperaturen von 20 K über dem Phasenübergang SmC\*/SmA zu einer Trennung der Soft-mode-Reorientierung von der Goldstone-mode-Reorientierung kommt. Diese Verkopplung konnte auch in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten beobachtet werden.

<sup>10</sup>Der Name erklärt sich jetzt von selbst, da die Mode in der Nähe des Phasenüberganges sich verlangsamt und damit "weich" wird.

## Kapitel 3

# Freitragende ferroelektrische Flüssigkristallfilme

Durch die Anwendung der Flüssigkristalle in der Displaytechnologie wurden und werden die meisten Untersuchungen an flüssigkristallinen Substanzen in oberflächenstabilisierten Zellen durchgeführt. In diesen ergibt sich ein starker Einfluß der Oberflächen auf die Dynamik und Orientierung der Flüssigkristalle.

Ende der siebziger Jahre wurde von der Harvard-Gruppe [45–47] die Geometrie der freitragenden Flüssigkristallfilme vorgestellt. Ein smektischer Flüssigkristall wird über ein Loch gezogen und bildet dort einen Film. Die Präparation kann auch in einem Rahmen erfolgen, das heißt der smektische Flüssigkristall wird zwischen zwei Schneiden (siehe Abb.: 3.1) gebracht, die mit einer definierten Geschwindigkeit auseinandergezogen werden. Dadurch lassen sich die Filmdicken sehr genau einstellen und damit ein Übergang von einem 3D-Bulk-Verhalten zu einem 2D-Verhalten schaffen. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß die Dynamik und Orientierung der Flüssigkristallmoleküle nicht von einer zusätzlichen Oberfläche wie Glas, Polyimid oder Siliziumdioxid beeinflußt wird, sondern sich eine spontane Ordnung durch die Flüssigkristall-Luft Grenzfläche ergibt [48–52,55,60–63].

In der freitragenden Geometrie sind die Flüssigkristallmoleküle in der SmA-Phase homöotrop ausgerichtet (siehe Abb.: 3.1). Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Randschichten eines solchen freitragenden Films in der SmA-Phase schon die Tildeigenschaften einer darunterliegenden ferroelektrischen SmC\*-Phase haben

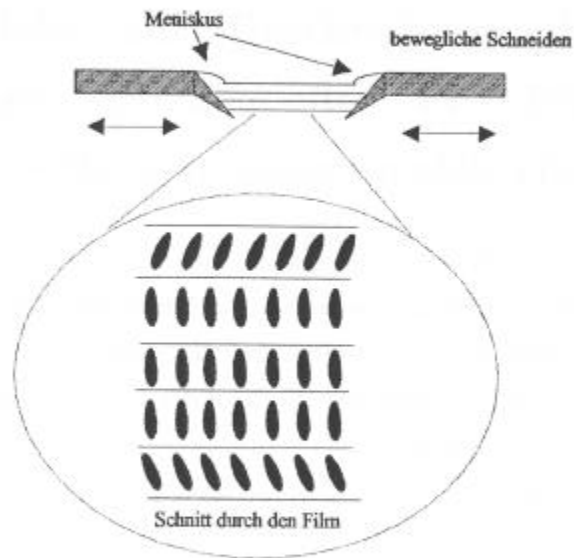


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines freitragenden SmA-Films in einer Schneidenanordnung. Es bildet sich spontan eine homöotrope Orientierung, d.h. der Direktor ist senkrecht zur Film-Luft-Grenzfläche, heraus. Die getiltete Randschicht ist ebenfalls dargestellt.

können [60–64]. Die statischen Eigenschaften freitragender Filme wurden in den letzten Jahren im Detail untersucht [48–63]. Eine sehr gute Übersicht zu den statischen Eigenschaften findet man in einem Übersichtsartikel von Bahr [62].

Im Gegensatz zu den zahlreichen statischen Untersuchungen existieren jedoch nur wenige Untersuchungen zur Dynamik freitragender Flüssigkristallfilme in elektrischen Feldern [65–68,82–87]. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die grundlegenden Reorientierungsmechanismen in freitragenden ferroelektrischen Flüssigkristallfilmen zu untersuchen. In den nächsten Abschnitten werden die bisher existierenden Theorien zur Reorientierung freitragender FLC-Filme in elektrischen Feldern vorgestellt.



### 3.1 Modelle zur Beschreibung der Reorientierung freitragender FLC-Filme in der SmC\*-Phase in linearen elektrischen Feldern

In der Literatur existieren zur Beschreibung der Reorientierung freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme in linearen<sup>1</sup> elektrischen Feldern zwei Theorien. Demikhov, Pikin und Pikina [68] präsentierten den Vorschlag eines inhomogenen Umschaltprozesses auf dem Tiltkonus, der im Abschnitt 3.1.1 vorgestellt wird, um ihre Ergebnisse in Reflexion im Sichtbaren (VIS) zu erklären. Dieses Schaltverhalten "Kink switching" wurde ursprünglich von Schiller, Pelzl und Demus [77] entwickelt, um das Schaltverhalten einiger spezieller Substanzen in SmC und SmC\*-Phasen in oberflächenstabilisierten Zellen zu erklären. Diese Modell setzt jedoch ein sehr kompliziertes Direktorreorientierungsverhalten voraus.

Das zweite Modell wurde von Stannarius [78] vorgeschlagen. Es beruht auf der homogenen Umorientierung auf dem Tiltkonus. Mittels numerischer Simulationen der dynamischen Gleichungen aus Kapitel 2.5.1 werden hier Voraussagen zur Signalform der zu erwartenden Meßsignale gemacht.

#### 3.1.1 Das Modell "Kink Switching"

Bei Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten von freitragenden FLC-Filmen mit hoher spontaner Polarisation in linearen elektrischen Feldern wurde von Demikhov, Pikin und Pikina ein Verhalten gefunden, das als quasi-resonantes Verhalten interpretiert wurde. Das bedeutet, daß die Reflektivität dieser Filme bei phasenempfindlicher Detektion der Frequenzabhängigkeit bei niederen Frequenzen ein geringes Signal zeigte, welches bis zu einer charakteristischen Frequenz zunahm, und nach Erreichen dieser Frequenz stark abfiel. Die Kurvenform

<sup>1</sup>Unter einem linearen elektrischen Feld versteht man im Rahmen dieser Arbeit ein elektrisches Wechselfeld zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden, dessen Feldvektor zwischen diesen umschaltet. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit auch das Verhalten in rotierenden elektrischen Feldern untersucht, d.h. hier ändert der Feldvektor während einer Periode des angelegten Feldes seine Richtung um 360°.

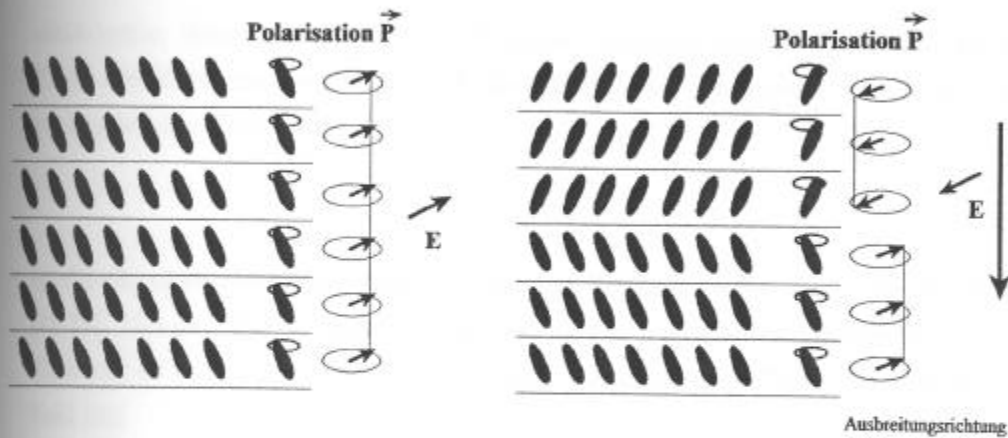


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des inhomogenen Umschaltprozesses "Kink Switching"

der Frequenzabhängigkeit der Reflektivität ähnelt stark der Kurvenform eines getriebenen Oszillators. Die Existenz einer Resonanzfrequenz und ihre Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit kann unter Annahme eines inhomogenen Umschaltprozesses "Kink switching" im Film nach Demikhov, Pikin und Pikina [68] beschrieben werden.

Die Grundannahme des Modells ist, daß in freistehenden ferroelektrischen Filmen beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes  $\vec{E}$ , in entgegengesetzter Richtung zur spontanen Polarisation  $\vec{P}$ , sich zuerst nur schmale Bereiche des Films an den Rändern umorientieren. Das heißt  $\vec{P}$  wird parallel zu  $\vec{E}$  in einem Bereich der Breite  $\eta$  in der Nähe der Film-Luft Grenzfläche, wohingegen die ursprüngliche Richtung von  $\vec{P}$  im Inneren des Films erhalten bleibt. Diese scharfe inhomogene Störung der Breite  $\eta$  läuft nun durch den anfänglich homogenen Film und ist der Hauptmechanismus der Direktorreorientierung (siehe Abb.: 3.2). Der angenommene schwache anisotrope Zustand an der Film-Luft-Grenzfläche dicker freistehender FLC-Filme wurde vorhergesagt in [69,70] und experimentell gefunden in [71-74].

Die Grundgleichung dieses Modells ist analog zu Gleichung 2.39 für kleine Tilt-Winkel  $\Theta$

$$PE \sin \phi - U\Theta^2 \sin \phi \cos \phi + K \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (3.1)$$

wobei  $\phi$  der Winkel zwischen dem Vektor der spontanen Polarisation und dem der

elektrischen Feldstärke  $E$ ,  $\gamma$  ist die Rotationsviskosität ist,  $\Theta$  ist der Tilt-Winkel,  $K$  ist die elastische Konstante in Einkonstantennäherung und  $z$  ist die Richtung senkrecht zum Film (siehe Abb 2.7).

$$U = \Delta\epsilon E^2 \quad (3.2)$$

ist die physikalische Größe, welche die Energie des anisotropen Zustandes beschreibt [75,76]. Um nun das Verhalten bei Anregung mit elektrischen Wechselfeldern  $E = E_0 \cos \omega t$  zu beschreiben, benutzt man zeitlich gemittelte Größen für das elektrische Feld [68]

$$U \approx \Delta\epsilon \langle E^2 \rangle = \frac{\Delta\epsilon}{2} E_0^2. \quad (3.3)$$

Führt man außerdem die verallgemeinerte Variable  $\bar{z} = \frac{z}{\eta}$  ein und benutzt reduzierte Größen

$$\omega_{Goldstone} = \frac{PE_0}{\gamma} \quad b_k = \frac{d}{\eta} \quad \eta = \sqrt{\frac{K}{U}} \quad (3.4)$$

mit der Filmdicke  $d$ , findet man als Lösung der Gleichung 3.1 [68]:

$$\phi(\bar{z}, t) = \arctan \frac{1}{\sinh[\bar{z} - \bar{z}_0 - \frac{\omega_{Goldstone}}{\omega} \sin \omega t]}. \quad (3.5)$$

Hier ist  $\bar{z}_0$  ist eine Konstante. Diese Lösung beschreibt einen Kink der Funktion  $\phi(s, t)$ , der sich in  $z$ -Richtung mit der Geschwindigkeit  $v = \eta \omega_{Goldstone} \cos \omega t$  ausbreitet. Die Ergebnisse dieser Theorie führen zu einer Gleichung für die Frequenz  $\omega_{ext}$  [68], an welcher der Response sein Maximum erreicht. Man erhält diese Frequenz, wenn man annimmt, daß der Kink den längstmöglichen Weg  $d$ , d.h. den gesamten Film, während einer Halbperiode des angelegten Feldes  $\frac{\pi}{\omega}$  durchläuft:

$$\omega_{ext} \sim \frac{\omega_{Goldstone}}{b_k} \sim \frac{P\eta E_0}{\gamma d} \sim \frac{PE_0}{\gamma d} \sqrt{\frac{K}{U}} \sim \frac{P}{\gamma d} \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon}} \quad (3.6)$$

und für die Maximumintensität:

$$I(\omega \sim \omega_{ext}) \sim \frac{\Theta^4 \eta b_k}{\omega_{Goldstone}} \sim \frac{\gamma \Theta^4 d}{PE_0}. \quad (3.7)$$

Das Ergebnis dieser Betrachtungen zeigt, daß die Maximumfrequenz feldstärkeunabhängig ist und über  $\omega_{ext} \sim \frac{1}{d}$  von der Filmdicke abhängt. Die Intensität des Signals

ist mit  $I \sim \frac{1}{E_0}$  vom angelegten elektrischen Feld abhängig. Ein anderes wichtiges Ergebnis des Modells ist, daß die Hochfrequenzflanke ( $\omega > \omega_{ext}$ ) des Signals mittels:

$$G(\omega + B)^{-C} \quad (3.8)$$

angepaßt werden kann.

### 3.1.2 Goldstone-mode-Reorientierung in der SmC\*-Phase

Das von Stannarius [78] vorgeschlagene Modell geht von einer homogenen Umorientierung ohne elastische Deformation aus, berücksichtigt allerdings den nicht-linearen Zusammenhang zwischen Direktorreorientierung und optischen Signal, der in dieser Theorie das Auftreten eines Maximums des optischen Signals als Funktion der Frequenz verursacht. In allen durchgeführten Experimenten, auch bei Demikhov *et al.* [68], wird die Direktorreorientierung nicht direkt gemessen. Man mißt das optische Signal der Direktorreorientierung, welches über eine Abbildungsfunktion mit der Reorientierung verknüpft ist. Die qualitative Erklärung für das Auftreten des Maximums ist die folgende:

Bei niedrigen Frequenzen ist die Reorientierung des Direktors im Vergleich zum treibenden Feld sehr schnell, d.h. der Schaltprozess findet nur während einer kurzen Zeit der Periode des anregenden Feldes statt. Man findet nur schmale Peaks im optischen oder IR-Response, daher ist die erste und die zweite Harmonische des gemessenen Signals bei phasenempfindlicher Detektion klein.

Erreicht die Frequenz der Anregungsspannung die Relaxationsfrequenz der Goldstone-mode, nähert sich das optische (IR) Signal immer mehr einer sinusförmigen Funktion an, da die Umorientierungszeit sich über den gesamten Modulationszeitraum erstreckt. Dadurch nehmen die Beiträge in der ersten und zweiten Harmonischen zu. Dieses führt zum Maximum der gemessenen Kurven in der Nähe der Goldstone-mode-Relaxationsfrequenz.

Bei weiterer Erhöhung der Frequenz dämpft die viskose Reibung die dynamische Antwort des Direktors. Die dynamische Antwort und damit das optische Signal nehmen ab.

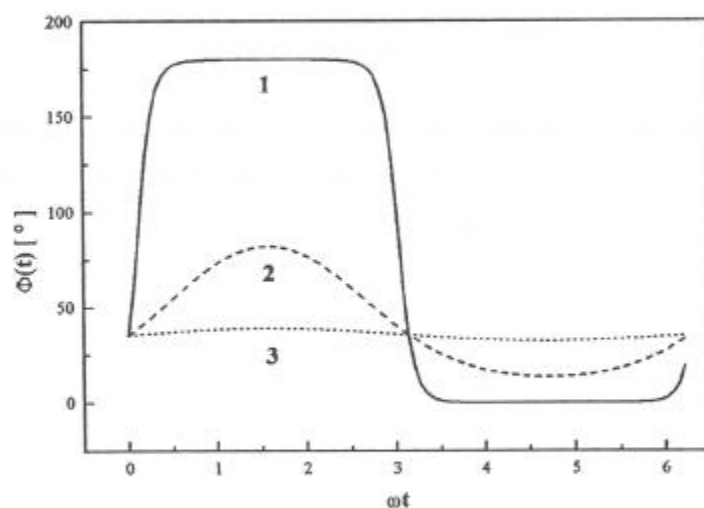


Abbildung 3.3: Direktorreorientierung bei verschiedenen Frequenzen. Kurve 1 entspricht einer niedrigen Anregungsfrequenz  $\omega_{\text{Goldstone}}/\omega = 10$ , Kurve 2 der Relaxationsfrequenz der Goldstone-mode  $\omega_{\text{Goldstone}}/\omega = 1$  und Kurve 3 einer hohen Frequenz  $\omega_{\text{Goldstone}}/\omega = 0.1$ . Der Anfangswinkel ist  $\phi_0 = 30^\circ$

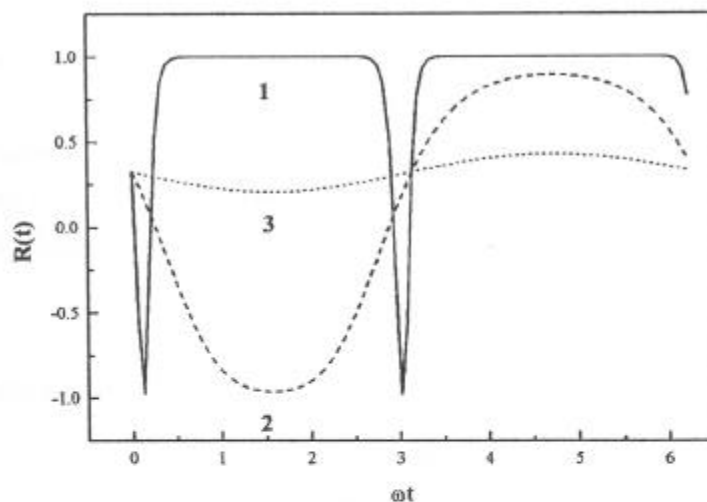


Abbildung 3.4: Dichroismus zur Direktorreorientierung aus Abbildung 3.3 bei verschiedenen Frequenzen.

Die Reorientierung auf dem Tiltkonus wird durch Gleichung 2.39 beschrieben:

$$PE \sin \phi + \Delta \epsilon \sin^2 \Theta E^2 \sin \phi \cos \phi = \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (3.9)$$

Man vernachlässigt den elastischen Term, da eine homogene Umorientierung angenommen werden kann. Durch Einführung reduzierter Größen

$$\omega_{Goldstone} = \frac{PE}{\gamma} \quad \hat{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon \sin^2 \Theta E^2}{\gamma}, \quad (3.10)$$

läßt sich die Gleichung 3.9 vereinfachen zu

$$\omega_{Goldstone} \sin \phi + \hat{\epsilon} \sin \phi \cos \phi = \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (3.11)$$

Für Rechteckanregung kann diese Gleichung analytisch gelöst werden [80,82]. Für Sinusanregung  $E(t) = E_0 \cos \omega t$  fand Stannarius [78] keine einfache analytische Lösung.

Beschränkt man sich auf niedrige elektrische Felder, gilt  $\hat{\epsilon} \ll a$ . Damit kann der dielektrische Term vernachlässigt werden und man findet als analytische Lösung für einen gegebenen Anfangswinkel  $\phi(0) = \phi_0$ :

$$\tan \frac{\phi}{2} = \tan \frac{\phi_0}{2} \exp \left( \frac{\omega_{Goldstone}}{\omega} \sin \omega t \right). \quad (3.12)$$

Diese Lösung beschreibt die Umorientierung des Direktors in einem sinusförmigen elektrischen Feld. Diese Lösung ist  $2\pi/\omega$ -periodisch, d. h. der Direktor ist nach einer Periode des angelegten Feldes wieder in der Ausgangsorientierung. Zur Berechnung des IR-Dichroismus bzw. des VIS-Signals zwischen gekreuzten Polarisatoren benutzt man folgende Abbildungsfunktion:

$$R(\phi) = R_0 + R_1 \cos 2\phi \quad (3.13)$$

Daraus läßt sich die Zeitabhängigkeit formulieren:

$$R(t) - R_0 = R_1 \left( 1 - \frac{8y^2}{(1+y^2)^2} \right) \quad (3.14)$$

$$y = \tan \frac{\phi}{2} \quad (3.15)$$

Mittels dieser Zusammenhänge kann man nun die Direktorreorientierung und das zugehörige optische Signal simulieren. Betrachte man zuerst Abbildung 3.3. Hier

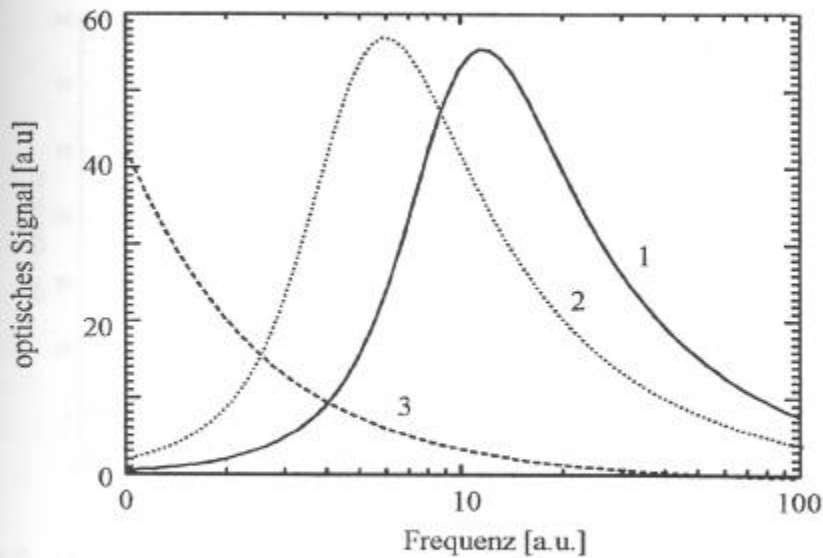


Abbildung 3.5: *Optisches Signal auf der 1. Harmonischen bei verschiedenen Feldstärken. Kurve 1 entspricht einer hohen Feldstärke  $\omega_{Goldstone} = 20 \sim 10\text{kV/cm}$ , Kurve 2 einer um den Faktor 2 niedrigeren  $\omega_{Goldstone} = 10 \sim 5\text{kV/cm}$  und Kurve 3 einer um den Faktor 10 geringeren Feldstärke  $\omega_{Goldstone} = 1 \sim 0.5\text{kV/cm}$ . Der Anfangswinkel ist  $\phi_0 = 30^\circ$*

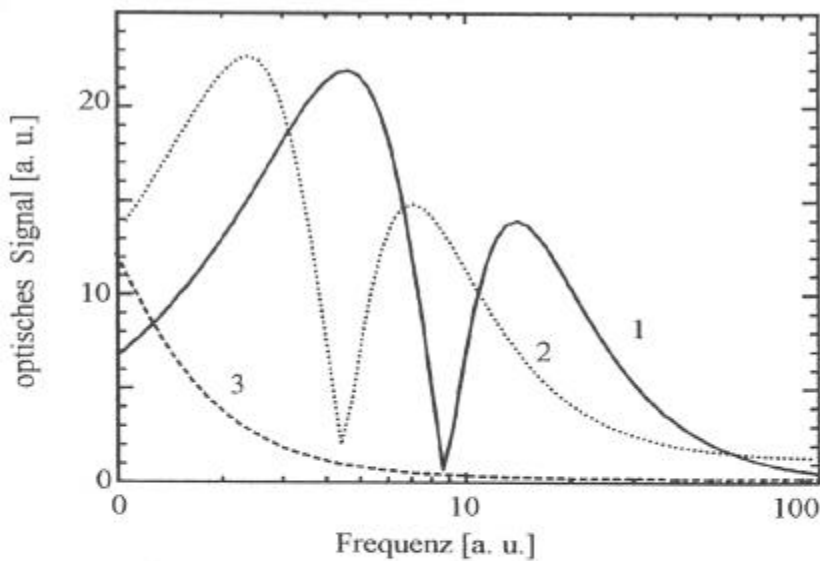


Abbildung 3.6: *Optisches Signal auf der 2. Harmonischen bei verschiedenen Feldstärken zu Abb. 3.5*

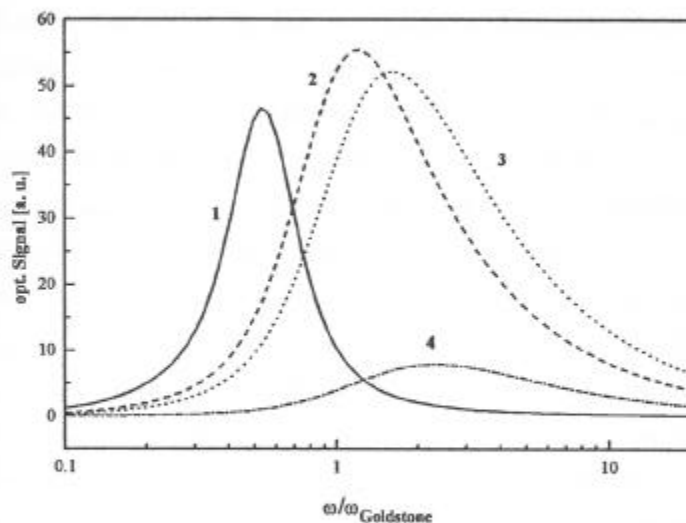


Abbildung 3.7: Optisches Signal auf der 1. Harmonischen bei verschiedenen Anfangswinkeln  $\phi_0$ . Kurve 1 entspricht einem Anfangswinkel von  $\phi_0 = 5^\circ$ , Kurve 2 einem Anfangswinkel von  $\phi_0 = 30^\circ$ , Kurve 3 einem Anfangswinkel  $\phi_0 = 45^\circ$  und Kurve 4 einem Anfangswinkel  $\phi_0 = 85^\circ$  bei  $\omega_{\text{Goldstone}} = 20$

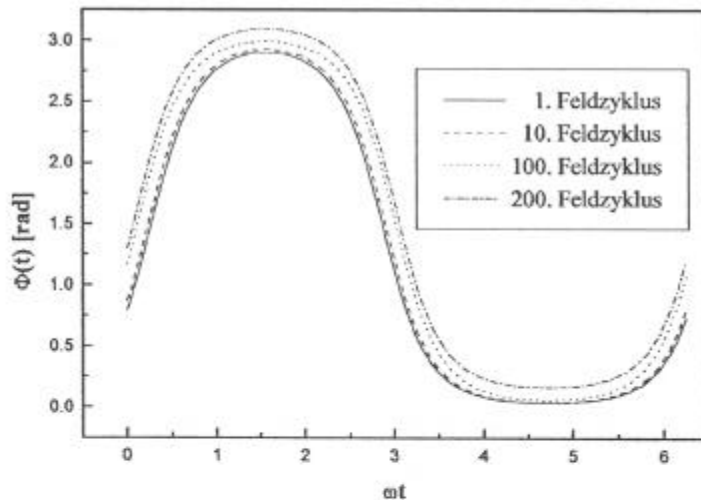


Abbildung 3.8: Einfluß des dielektrischen Terms auf die Direktorreorientierung.  $\dot{\epsilon}/\omega = -0.001$ ,  $\omega_{\text{Goldstone}}/\omega = 2$ ,  $\phi_0 = 45^\circ$ . Die Kurvenform ist in Vergleich zu Abb. 3.3 nicht verändert, hingegen wird der Anfangswert nach jedem Feldzyklus zu einem Gleichgewichtswert hin verschoben.



ist die Direktorreorientierung für verschiedene Anregungsfrequenzen dargestellt. Kurve 1 zeigt eine niedrige Frequenz  $\omega_{Goldstone}/\omega = 10$ , Kurve 2 die Frequenz, welche der Goldstone-mode-Relaxationsfrequenz entspricht  $\omega_{Goldstone}/\omega = 1$ , und Kurve 3 eine deutlich über der Goldstone-mode-Relaxationsfrequenz liegende Frequenz  $\omega_{Goldstone}/\omega = 0.1$ . In Abbildung 3.4 ist das zugehörige dichroitische Signal dargestellt. Man sieht, daß für niedrige Frequenzen der Direktor sehr schnell umschaltet, daher ist das dichroitische Signal nur ein schmaler Peak. Bei phasenempfindlicher Detektion ergibt dieses ein kleines Signal auf allen gemessenen Harmonischen. Erreicht man die Relaxationsfrequenz der Goldstone-mode, wird das Direktorreorientierungssignal quasi-harmonisch und damit auch das dichroitische Signal. Das vom Lock-In gemessene Signal wird sehr groß. Bei höheren Frequenzen kann sich der Direktor während einer Halbperiode des angelegten Feldes wegen der dämpfenden Kraft des viskosen Drehmoments nicht mehr vollständig umorientieren. Das Direktorreorientierungssignal ist wieder quasi-harmonisch, aber kleiner als das bei der Goldstone-mode Relaxationsfrequenz. Damit ist der Dichroismus ebenfalls kleiner. Das Meßsignal fällt ab. Diese Simulation zeigt, daß die am Anfang des Abschnittes dargelegten qualitativen Überlegungen richtig sind.

Durch die numerische Fouriertransformation der Simulation der Direktorreorientierung bei verschiedenen Frequenzen aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne kann man die vollständige Frequenzabhängigkeit darstellen.

In den Abbildungen 3.5 und 3.6 sind die Simulationen für den Frequenzverlauf des Signals bei verschiedenen Feldstärken dargestellt. Es wurde zur Simulation der Parametersatz von ZLI 4237-100 (Merck) benutzt mit  $P = -20nC/cm^2$ ,  $\gamma = 0.1Pas$  und  $\phi = 30^\circ$ . Vergleicht man die Kurven 1-3 in Abb. 3.5 miteinander, sieht man, daß sich das Maximum mit sinkender Feldstärke zu niederen Frequenzen verschiebt und bei der niedrigsten Feldstärke außerhalb des Meßbereiches liegt. In der 2. Harmonischen in Abbildung 3.6 erkennt man ein ähnliches Verhalten. Die komplexe Kurvenform der 2. Harmonischen zeigt weiterhin, daß die Beschreibung mittels eines Oszillatormodells unzureichend ist.

Die exakte Kurvenform ist nach Gleichung 3.12 von der Wahl des Anfangswinkels  $\phi_0$  abhängig. Die Abbildung 3.7 zeigt die Kurvenform für verschiedene Anfangswinkel  $\phi_0$  bei konstanter Goldstone-mode-Relaxationsfrequenz

$\omega_{Goldstone} = 20$ . In den bisher betrachteten Gleichungen ist die Direktorbewegung nicht synchronisiert, d. h. das elektrische Feld richtet den Direktor nicht in einer bestimmten Vorzugsorientierung aus. Wenn das Direktorfeld im Meßleck keine Monodomäne darstellt, ist das Meßsignal eine Überlagerung der Reorientierungssignale der verschiedenen Domänen. Das Meßsignal ist somit abhängig von der zufälligen Orientierung der Probe.

Im Rahmen eines realistischeren Modells sollte der Einfluß des dielektrischen Terms und lateraler elastischer Kräfte mit berücksichtigt werden. Es wurde Gleichung 3.11 unter Einfluß eines kleinen dielektrischen Beitrages  $\Delta\epsilon < 0$  numerisch simuliert. Man erkennt an Abbildung 3.8, daß durch einen kleinen dielektrischen Term sich die Direktorreorientierung (siehe Abb. 3.3) nicht ändert, hingegen der Anfangswinkel nach jedem Feldzyklus in Richtung eines Gleichgewichtswertes verschoben wird.

### 3.2 Modell zur Reorientierung in rotierenden elektrischen Feldern

Ein Modell zur Beschreibung der Reorientierungsdynamik freitragender FLC-Filme in der SmC\*-Phase in rotierenden elektrischen Feldern wurde von Kilian [81] präsentiert. Ich stelle hier die wichtigsten Ergebnisse dieses Modells vor, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

Das Model wurde erstellt, um die von Koswig und Hauck [82–85] in rotierenden Feldern gefundenen Strukturbildungsprozesse in freitragenden FLC-Filmen zu erklären. Gleichung 3.9 wird in ein rotierendes Koordinatensystem übertragen, indem ein Winkel  $\alpha_{lag}$  eingeführt wird, der sich in folgender Weise aus der Differenz zwischen dem Umlauf des rotierenden elektrischen Feldes  $\omega t$  und dem Winkel  $\phi$ , der den Winkel dem elektrischen Feldvektor und der Richtung der spontanen Polarisation beschreibt, ergibt

$$\alpha_{lag} = \omega t - \phi. \quad (3.16)$$

Damit modifiziert sich Gleichung 2.39 unter Vernachlässigung des dielektrischen

Terms zu

$$\gamma\omega - PE \sin(\alpha_{lag}) + K\nabla^2\alpha_{lag} = \gamma \frac{\partial\alpha_{lag}}{\partial t}. \quad (3.17)$$

Diese Gleichung ist analog zu einer überdämpften Sinus-Gordon-Gleichung. Eine analytische Lösung läßt sich nur dann finden, wenn man eine homogene Reorientierung, also das Fehlen der elastischen Rückstellkräfte annimmt, analog zu Kapitel 3.1.2. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.18 zu

$$\tau\omega - \sin(\alpha_{lag}) = \tau \frac{\partial\alpha_{lag}}{\partial t} \quad (3.18)$$

mit der Reorientierungszeit

$$\tau = \frac{1}{\omega_{Goldstone}} = \frac{\gamma}{PE}. \quad (3.19)$$

Je nach Größe von  $\omega\tau$  findet man zwei Lösungen.

Für  $\omega\tau < 1$  gilt

$$\alpha_{lag} = \arcsin \omega\tau, \quad (3.20)$$

d.h. der Direktor folgt dem elektrischen Feld synchron mit einer konstanten frequenzabhängigen Phasendifferenz von  $\alpha_{lag} < \frac{\pi}{2}$ .

Für  $\omega\tau > 1$  findet man

$$\alpha_{lag}(t) = 2 \arctan \left[ \frac{\Omega}{\omega} \tan \frac{\Omega}{2}(t - t_{int}) \right] \quad \text{mit} \quad \Omega = \frac{1}{\tau} \sqrt{(\omega\tau)^2 - 1} \quad (3.21)$$

Hier  $t_{int}$  ist eine Integrationskonstante. Die Phasendifferenz wächst periodisch mit einer Produktionsrate  $\Omega$ , der Direktor folgt dem angelegten Feld asynchron. In diesem Bereich setzt auch die Strukturbildung ein.

Man erhält im Experiment für  $\omega\tau < 1$  ein nahezu konstantes Signal, das bei  $\omega\tau = 1$  stark abfällt und gegen Null geht. Die Grenze zwischen dem synchronen und dem asynchronen Bereich ist gegeben durch

$$\omega_{Goldstone} = \frac{PE}{\gamma}. \quad (3.22)$$

Die Grenzfrequenz ist linear abhängig von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes.

---

## Kapitel 4

# Grundlagen der IR-Spektroskopie

### 4.1 Historisches [89]

Die Wellenlänge des infraroten Bereiches im elektromagnetischen Spektrum liegt zwischen dem sichtbaren Wellenlängenbereich ab  $800\text{ nm}$  und dem Mikrowellenbereich bis  $1\text{ mm}$ . Die Existenz dieses Wellenlängenbereiches wurde um 1800 von Sir William Herschel bei thermischen Untersuchungen des Sonnenspektrums entdeckt. Außerdem konnte von ihm gezeigt werden, daß diese Strahlung allen Gesetzen der Reflexion und Beugung gehorcht. Die Existenz von IR-Absorptionsbanden wurde von John Herschel im Jahre 1840 nachgewiesen. Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts waren Meßdaten bis zu Wellenlängen von  $100\text{ }\mu\text{m}$  gesichert. Von 1900-1920 machte sich Coblenz insbesondere um die Anwendung der IR-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel in der Chemie verdient.

Bis zu den sechziger Jahren unseres Jahrhunderts wurden hauptsächlich disperse Spektrometer (Gitter- oder Prismenspektrometer) verwendet, heutzutage wurden sie von Fourier-Transformations-Spektrometern fast vollständig verdrängt, die eine effizientere Aufnahme der Spektren gestatten. Für spezielle Anwendungen, z.B. in der vorliegenden Arbeit, haben disperse Spektrometer jedoch Vorteile.

Die theoretische Behandlung der IR-Strahlung erfolgte im Rahmen der Maxwell-Theorie für elektromagnetische Wellen. Die Modelle zu Absorption und Dispersion von Lorentz (1880) und die Entdeckung der Strahlungsgesetze von Rayleigh, Jeans

und Wien, sowie die Einführung der Quantisierung der Schwarzkörperstrahlung durch Planck stellten einen großen Beitrag zum Verständnis dar. Die Benutzung der Quantentheorie auf die Linienform der IR-Spektren und die Einführung des Konzeptes der Gruppenfrequenzen um 1940 erweiterten die Anwendbarkeit der IR-Spektroskopie stark.

## 4.2 Elektromagnetische Wellen: optische und elektrische Konstanten

Um die Emmission, Ausbreitung und Absorption der IR-Strahlung zu beschreiben werden viele Ergebnisse der klassischen Elektrodynamik benutzt, die ich hier kurz zusammenfassen möchte. Ausgehend von den vier Maxwell-Gleichungen für ein homogenes und isotropes Medium:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (4.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.2)$$

und den Materialgleichungen:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (4.3)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4.4)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (4.5)$$

erhält man Gleichungen, welche die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen beschreiben:

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \mu_r \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (4.6)$$

und eine Gleichung für  $\vec{H}$  in ähnlicher Form. Eine Lösung von Gleichung 4.6 sind ebene Wellen der Kreisfrequenz  $\omega$ .

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i(\omega t - \vec{k} \vec{r}) \quad (4.7)$$

mit

$$\vec{k} = \frac{\omega}{u^2} \vec{u} \quad (4.8)$$

$\vec{k}$  wird als Wellenvektor bezeichnet  $\vec{u}$  ist die Phasengeschwindigkeit. Für das zugehörige magnetische Feld findet man :

$$\vec{H} = \frac{1}{\omega \mu_0 \mu_r} \vec{k} \times \vec{E} \quad (4.9)$$

Im folgenden betrachtet man zur Vereinfachung lediglich die z-Komponente der sich ausbreitenden elektromagnetischen Welle. Durch Einsetzen der Lösung 4.7 in Gleichung 4.6 erhält man eine Möglichkeit, den Betrag des Wellenvektors in Form elektrischer und magnetischer Stoffparameter auszudrücken:

$$k^2 = \omega^2 \mu_0 \mu_r (\epsilon_0 \epsilon_r - i\sigma/\omega) \quad (4.10)$$

Definiert man einen komplexen Brechungsindex  $n^* = n - i\kappa$ , so folgt unter Berücksichtigung der Beziehung für den Brechungsindex  $n^* = c/u$

$$n - i\kappa = \frac{c}{u} = \frac{ck}{\omega} \quad (4.11)$$

$$\text{mit } c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}, \quad (4.12)$$

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r \mu_r \quad (4.13)$$

$$\text{und } 2n\kappa = \frac{\sigma \mu_r}{\epsilon_0 \omega}. \quad (4.14)$$

Bei Frequenzen im IR-Bereich kann  $\mu_r = 1$  angenommen werden. So lassen sich  $n$  und  $\kappa$  berechnen, wenn  $\epsilon_r$  und die Leitfähigkeit bekannt sind. Die Lösung 4.7 kann nun in Abhängigkeit von  $n$  und  $\kappa$  ausgedrückt werden:

$$E = E_0 \exp i \left( \omega t - \frac{\omega}{c} (n - i\kappa) z \right) \quad (4.15)$$

$$E = E_0 \exp \left( -\frac{\omega \kappa z}{c} \right) \exp i \omega \left( t - \frac{n z}{c} \right)$$

Das Ergebnis ist eine proportional zum Absorptionsindex  $\kappa$  gedämpfte Welle.

Experimentell hingegen sind nur Intensitäten  $I$  zugänglich, welche proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes sind. So findet man für das Verhältnis der Intensitäten zwischen der auf ein absorbierendes Medium einfallenden und der daraus heraustretenden Strahlung den Ausdruck:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left( -\frac{2\omega \kappa z}{c} \right) = \exp(-\alpha z) \quad (4.16)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{2\omega \kappa}{c} = \frac{4\pi \kappa}{\lambda} \quad (4.17)$$

als Absorptionskoeffizient. Der natürliche Logarithmus des Verhältnisses  $I/I_0$  wird auch als Absorption (Absorbance<sup>1</sup>)  $A$  bezeichnet und ist die charakteristische Meßgröße der statischen IR-Spektroskopie.

Der Betrag des Absorptionskoeffizienten und damit auch die Absorbance kann bei Verwendung polarisierter IR-Strahlung einen unterschiedlichen Betrag haben je nach Einstrahlrichtung parallel oder senkrecht zum Molekülkoordinatensystem. Man spricht in diesem Falle von Dichroismus. Es wird zwischen dem linearen Dichroismus bei Verwendung linear polarisierten Lichts und den zirkularen Dichroismus unterschieden. In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten werden die Phänomene des linearen Dichroismus in freitragenden ferroelektrischen Flüssigkristallfilmen ausgenutzt, um Aussagen über die Orientierung und die Reorientierungsdynamik unter Einfluß äußerer elektrischer Felder zu gewinnen.

### 4.3 IR-Spektren komplexer Moleküle: Das Konzept der Gruppenfrequenzen

Untersucht man sehr einfach gebaute Moleküle ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), so kann mit Hilfe der Gruppentheorie [89] die Lage der Schwingungsfrequenzen genau bestimmt werden. Bei komplexeren Molekülen versagt diese Methode, aufgrund des sehr schnell steigenden Rechenaufwandes. Auf Grundlage der Kenntnisse über einfach gebaute Moleküle wurde das Konzept der Gruppenfrequenzen entwickelt. Ein komplexes Molekül wird in einfache chemische funktionelle Gruppen unterteilt, die in einem definierten Wellenzahlbereich absorbieren. Diese Frequenzen werden als Gruppenfrequenzen bezeichnet. Aus der Verschiebung dieser charakteristischen Frequenzen zueinander lassen sich Aussagen zur chemischen Umgebung der molekularen Gruppen treffen und damit die Struktur aufklären.

Dieser Ansatz ist natürlich weniger streng als der gruppentheoretische, zeigt aber entscheidende Vorteile bei der spektralen Charakterisierung. Dieses Konzept wird hier zur Bestimmung der molekularen Antwort des Systems angewendet.

---

<sup>1</sup>Ich möchte hier den in der IR-Spektroskopie üblichen Begriff der Absorbance benutzen.



## 4.4 Dynamischer linearer IR-Dichroismus

### 4.4.1 Einleitung

Das Konzept der Messung des dynamischen linearen IR-Dichroismus wurde in den achtziger Jahren von Noda *et al.* [91–94] als IR-spektroskopische Technik eingeführt. Es wurde zuerst zur Bestimmung der Reorientierung von Polymerketten unter Einfluß periodischer Schubspannungen benutzt [91,92]. Der Vorteil dieses Konzepts war die Verknüpfung der spektralen (molekularen) Information der Reorientierungsdynamik einzelner funktioneller Gruppen im Polymer mit den makroskopischen (kollektiven) Eigenschaften der Rheologie. In der hier vorgelegten Arbeit soll die Reorientierung ferroelektrischer Flüssigkristalle in freitragender Geometrie unter Einfluß externer elektrischer Felder untersucht werden.

Neben der schon erwähnten Verknüpfung molekularer und makroskopischer Information bietet die Anwendung dieser Technik auch Möglichkeiten, wichtige spektroskopische Informationen über die untersuchten Systeme, z. B. durch eine Verbesserung der Auflösung bei Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden zu finden. Die Anwendbarkeit einer Autokorrelationsanalyse erweitert die Möglichkeiten dieser experimentellen Technik.

### 4.4.2 IR-Linear-Dichroismus und molekulare Orientierung

Zur Messung des linearen IR-Dichroismus benötigt man parallel und senkrecht polarisiertes Licht zu einer Referenzrichtung der Probe. Dadurch erhält man die richtungsabhängigen Absorbances  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$ . Die allgemein verwendeten Größen zur Beschreibung der optischen Anisotropie im Infraroten sind die dichroitische Differenz:

$$\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (4.18)$$

und das dichroitische Verhältnis:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (4.19)$$

Für orientierte Moleküle, zum Beispiel in verstreckten Polymerfilmen, können diese dichroitischen Parameter in Beziehung zu anderen Orientierungsparametern



gebracht werden [92].

Wird nun durch periodische äußere Felder die Orientierung der Moleküle geändert spricht man vom dynamischen linearen IR Dichroismus (DLIRD).

### 4.4.3 2D-IR-Spektroskopie: Theoretische Grundlagen der Autokorrelationsanalyse

Die zweidimensionale Korrelationsanalyse in der dynamischen Schwingungsspektroskopie wurde zu Anfang der neunziger Jahre von Noda eingeführt [93,94]. 2D-IR-Spektren werden aus dem Produkt der paarweisen Korrelation zwischen den zeitabhängigen Modulationen des IR-Signals während der Meßzeit berechnet. Ursprünglich wurde diese Art der Auswertung für rheo-optische Experimente verwendet, doch schon Noda [93] verwies auf die Möglichkeit zur Anwendung dieser Technik auf verschiedenste dynamische Modulationsexperimente.

Die 2D-IR-Kreuzkorrelationsfunktion  $\chi(\tau)$  eines Paares zeitabhängiger dichroitischer Differenzen des IR-Signals gemessen bei zwei verschiedenen Wellenzahlen  $\Delta\tilde{A}(\bar{\nu}_1, t)$  und  $\Delta\tilde{A}(\bar{\nu}_2, t)$ , ist definiert [94] als:

$$\chi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \Delta\tilde{A}(\bar{\nu}_1, t) \Delta\tilde{A}(\bar{\nu}_2, t + \tau) dt \quad (4.20)$$

mit  $\tau$  als der Korrelationszeit und  $T$  als Korrelationsintervall.

Unter Annahme einer periodischen, sinusförmigen Anregung des Systems  $c(t)$  mit einer festen Frequenz ergibt sich als zeitabhängiger dynamischer Dichroismus des IR-Signals

$$\Delta\tilde{A}(\bar{\nu}, t) = \Delta\tilde{A}(\bar{\nu}) \sin[\omega t + \beta(\bar{\nu})], \quad (4.21)$$

wobei  $\omega$  die erste bzw. zweite Harmonische des anregenden Signals bezeichnet. Man sieht, daß nicht nur die Amplitude des Dichroismus  $\Delta\tilde{A}(\bar{\nu})$ , sondern auch der Phasenwinkel  $\beta(\bar{\nu})$  eine Funktion der IR-Wellenzahl ist. Gleichung 4.21 läßt sich auch als Summe zweier orthogonaler Komponenten schreiben:

$$\Delta\tilde{A}(\bar{\nu}, t) = \Delta A'(\bar{\nu}) \sin \omega t + \Delta A''(\bar{\nu}) \cos \omega t \quad (4.22)$$

$\Delta A'(\bar{\nu})$  ist das Spektrum des Dichroismus in Phase mit der äußeren Anregung und  $\Delta A''(\bar{\nu})$  ist das um  $90^\circ$  verschobene Spektrum des Dichroismus.<sup>2</sup> Sie lassen sich auch in einer anderen Form als Funktion der Größen  $\Delta \tilde{A}(\bar{\nu})$  und  $\beta(\bar{\nu})$  darstellen

$$\Delta A'(\bar{\nu}) = \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}) \cos \beta(\bar{\nu}) \quad (4.23)$$

und

$$\Delta A''(\bar{\nu}) = \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}) \sin \beta(\bar{\nu}). \quad (4.24)$$

Setzt man nun Gleichung 4.22 in Gleichung 4.20 ein, so erhält man folgenden Ausdruck für  $\chi(\tau)$ :

$$\chi(\tau) = \Phi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) \cos \omega \tau + \Psi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) \sin \omega \tau \quad (4.25)$$

Mit  $\Phi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$  wird die *synchrone* und mit  $\Psi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$  wird die *asynchrone* Korrelationsintensität bezeichnet. Diese lassen sich auf folgende Weise aus den Meßgrößen bestimmen:

$$\begin{aligned} \Phi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) &= \frac{1}{2} \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}_1) \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}_2) \cos [\beta(\bar{\nu}_1) - \beta(\bar{\nu}_2)] \\ &= \frac{1}{2} [\Delta A'(\bar{\nu}_1) \Delta A'(\bar{\nu}_2) + \Delta A''(\bar{\nu}_1) \Delta A''(\bar{\nu}_2)] \end{aligned} \quad (4.26)$$

und

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) &= \frac{1}{2} \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}_1) \Delta \tilde{A}(\bar{\nu}_2) \sin [\beta(\bar{\nu}_1) - \beta(\bar{\nu}_2)] \\ &= \frac{1}{2} [\Delta A''(\bar{\nu}_1) \Delta A'(\bar{\nu}_2) - \Delta A'(\bar{\nu}_1) \Delta A''(\bar{\nu}_2)] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Diese beiden Terme repräsentieren den Real- und Imaginärteil der zeitlichen IR-Kreuzkorrelationsfunktion  $\chi(\tau)$ . Die synchrone Korrelationsintensität  $\Phi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$  charakterisiert den Grad der Kohärenz der Reorientierung. Sie erreicht ihr Maximum, wenn die Variation zweier dynamischer dichroitischer IR-Signale in Phase, d.h. synchron bzw. gleichzeitig erfolgt. Sie wird minimal (negativ) wenn die beiden Signale gegenphasig sind, d.h. eine Phasenverschiebung von  $\pi$  zueinander haben. Signale, die nahezu orthogonal zueinander sind geben eine kleine Korrelationsintensität.

<sup>2</sup>In der Literatur werden die Spektren entweder als in-phase und out-of-phase spectrum bezeichnet oder als in-phase und quadrature spectrum

Die asynchrone Korrelationsintensität  $\Psi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$  charakterisiert die Kohärenz zwischen zwei Signalen, welche durch eine Korrelationszeit  $\tau = \pi/2\omega$  voneinander getrennt sind. Daher ist die Intensität maximal bzw. minimal wenn die Signale orthogonal zueinander sind. Sie verschwindet wenn die Signale genau in Phase oder gegenphasig sind.

#### 4.4.4 Eigenschaften der 2D-IR-Spektren

##### Das synchrone 2D-IR-Korrelationsspektrum

Aus Gleichung 4.26 folgt sofort das  $\Phi(\bar{\nu}_i, \bar{\nu}_j) = \Phi(\bar{\nu}_j, \bar{\nu}_i)$  ist, daher ist das synchrone Korrelationsspektrum symmetrisch bezüglich der Diagonale  $\Phi(\bar{\nu}_i, \bar{\nu}_i)$ . Maximale Intensitäten (Peaks) auf dieser Diagonale werden als Autokorrelationspeaks oder Diagonalpeaks des 2D-IR-Spektrums bezeichnet. Das Vorzeichen dieser Peaks ist stets positiv. Die Korrelationsintensität bei der Koordinate  $(\bar{\nu}_i, \bar{\nu}_i)$  entspricht der Autokorrelation des dynamischen IR-Signals bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}_i$ .

$$\begin{aligned}\Phi(\bar{\nu}_i, \bar{\nu}_i) &= \frac{1}{2}[\Delta A^2(\bar{\nu}_i) + \Delta A'^2(\bar{\nu}_i)] \\ &= P(\bar{\nu}_i)\end{aligned}\quad (4.28)$$

Dieses Spektrum wird auch als Power-Spektrum bezeichnet. Dieses Spektrum zeigt die Umorientierbarkeit der Übergangsdipolmomente der verschiedenen Molekülschwingungen der funktionellen Gruppen. Die Existenz von Autokorrelationspeaks zeigt, daß es eine lokale Umorientierung der funktionellen Gruppen gibt.

Peaks, die nicht auf der Diagonalen des Spektrums liegen, werden als Kreuzkorrelationspeaks (cross peaks) bezeichnet. Im Gegensatz zu den Autokorrelationspeaks können diese Kreuzkorrelationspeaks sowohl positiv als auch negativ sein. Die Existenz von Kreuzkorrelationspeaks zeigt, daß die Möglichkeit des Vorhandenseins von inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen besteht. Das synchrone 2D-IR-Spektrum liefert eine Information über die räumliche Anordnung der Übergangsdipolmomente auf Grundlage ihres Umorientierungsverhaltens. Bei gleicher Reorientierungsrichtung zweier Übergangsdipolmomente findet man ein positives Paar von Kreuzkorrelationspeaks an den entsprechenden Stellen im synchronen 2D-Spektrum.

Ist jedoch die Umorientierungsrichtung zweier Übergangsdipolmomente senkrecht zueinander, so findet man ein Paar negativer Kreuzkorrelationspeaks. Aus dem synchronen Korrelationsspektrum läßt sich die gegenseitige Orientierung der Übergangsdipolmomente ablesen.

#### Das asynchrone Korrelationsspektrum

Aus Gleichung 4.27 sieht man, daß  $\Psi(\bar{\nu}_i, \bar{\nu}_j) = -\Psi(\bar{\nu}_j, \bar{\nu}_i)$  gilt, daher ist das asynchrone 2D-IR-Spektrum antisymmetrisch bezüglich der Diagonalen. Asynchrone Spektren haben keine Autokorrelationspeaks auf der Diagonalen und bestehen ausschließlich aus Kreuzkorrelationspeaks. Das Auftreten von Kreuzkorrelationspeaks im asynchronen 2D-Spektrum weist üblicherweise auf das Fehlen starker chemischer Wechselwirkungen, direkter Verbindung oder Kopplungsphänomene zwischen den funktionellen Gruppen hin.

Funktionelle Gruppen, welche sich in unterschiedlichen lokalen molekularen Umgebungen befinden, können unterschiedliche dynamische Antworten auf die makroskopische Störung zeigen. Das Vorzeichen des Kreuzkorrelationspeaks enthält hier Informationen über die relative zeitliche Beziehung zwischen den umorientierenden Gruppen.

Alle Informationen, die aus der 2D-Analyse gewonnen werden können, sind auch in den dynamischen Ausgangsspektren enthalten. Mit der 2D-Analyse wird demzufolge keine zusätzliche physikalische Information gewonnen, jedoch kann die Darstellung in dieser Form wichtige Wechselwirkungen besser zeigen.

## Kapitel 5

# Instrumentierung zur Messung des dynamischen linearen IR-Dichroismus

### 5.1 Optischer Aufbau

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Gitterspektrometer zur Messung des dynamischen linearen IR-Dichroismus aufgebaut. Dieses Spektrometer sollte außer der Messung des dynamischen IR-Dichroismus auch statische Messungen durchführen können. Die Bestimmung der Filmdicken, einer wichtigen Größe zur Charakterisierung freitragender Filme, nach Pieranski [48] mußte im gleichen Aufbau möglich sein und außerdem sollte sich das Spektrometer leicht zu Transmissionmessungen im VIS modifizieren lassen. Aus diesen Forderungen ergab sich der Aufbau des 2D-IR-Modulationsspektrometers wie in Abbildung 5.1 dargestellt.

Zuerst möchte ich den Aufbau in der IR-Konfiguration beschreiben. Der nutzbare Wellenlängenbereich im mittleren IR ist 4.5 -16.0  $\mu\text{m}$ . Als Strahlungsquelle wurde ein Globar (1200 K, 400 W, 30  $\times$  3mm) verwendet, dessen Licht nach Umlenkung durch einen Parabolspiegels (F-Zahl<sup>1</sup>=3) einen 12.5 cm Gittermonochromator (Oriel,

<sup>1</sup>F-Zahl  $\sim$  Brennweite  $f$ /Durchmesser  $D$

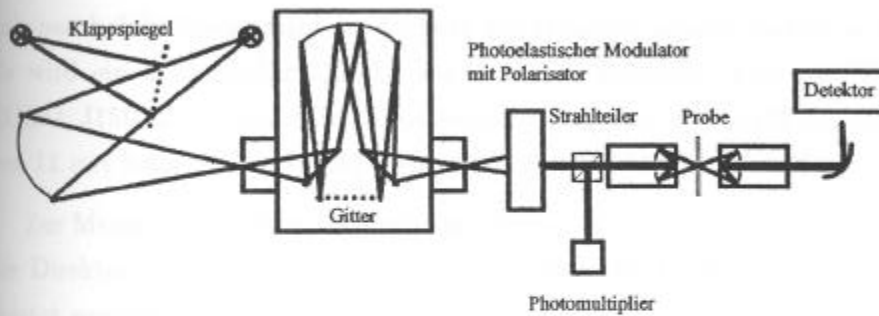


Abbildung 5.1: Gitterspektrometer zur Messung des dynamischen IR-Dichroismus, zwei kollineare Strahlengänge im sichtbaren Spektralbereich und im mittleren IR gestatten einerseits die Bestimmung der Filmdicke nach Pieranski [48] im sichtbaren Spektralbereich, andererseits die Messung des dynamischen Dichroismus im IR. Es läßt sich außerdem leicht zu einem VIS-Transmissionsspektrometer für Modulationsuntersuchungen umbauen.

77250) durchläuft. Das dispersive Element ist ein Gitter mit einer Liniendichte von  $75 \text{ l/mm}$ . Es hat eine reziproke Dispersion<sup>2</sup> von  $105 \text{ nm/mm}$  bei einer Wellenlänge von  $7 \mu\text{m}$ . Nach dem Monochromator durchstrahlt das Licht einen photoelastischen Modulator (PEM, Hinds ZSII-37). Der PEM gestattet es, die Polarisation des IR-Lichts schnell ( $74 \text{ kHz}$ ) zwischen zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen ( $90^\circ$ ) zu modulieren.

Die Wirkungsweise des PEM beruht auf der Spannungsdoppelbrechung von Kristallen. Das von einem wire-grid<sup>3</sup>-IR-Polarisator (Graseby, IGP 225) mit einer Extinktion von 3 % polarisierte IR-Licht wird durch einen Zinkselenid-Kristall, der durch Ultraschallwellen getrieben doppelbrechend wird, moduliert. Die Verwendung des PEM ermöglicht eine phasenempfindliche Detektion, die im nächsten Abschnitt (5.2) im Detail beschrieben wird.

Der IR-Strahl wird mit Hilfe eines Cassegrain-Mikroskopobjektivs ( $36\times$ , Oriel 13596, Arbeitsabstand  $8\text{mm}$ ) auf die Probe fokussiert. Der Meßpunkt auf der Probe hat ca.  $200 \mu\text{m}$  Durchmesser. Nach dem Durchlaufen der Probe wird das Licht durch ein zweites Mikroskopobjektiv gleicher Bauart gesammelt. Durch einen Off-

<sup>2</sup>Die reziproke Dispersion gibt die Wellenlängendispersion des Gitters pro mm Spaltbreite an.

<sup>3</sup>Es handelt sich hierbei um einen Drahtpolarisator in einer KRS-5 Matrix.

axis-paraboloid-Spiegel wird das Licht in den Detektor gelenkt und dabei fokussiert. Es wird ein dynamischer Quecksilber-Cadmium-Tellur-Detektor (MCT-Detektor, EG&G, J15D16, A=1mm<sup>2</sup>) mit einer Responsivität von 1110 V/W bei einem Strom von 11 mA benutzt. Die Peak-Detektivität ist  $3.45 \times 10^{10} \text{ cm} \sqrt{\text{HzW}^{-1}}$ .

Zur Messung statischer Absorptionsspektren, weder die Einfallspolarisation noch die Direktororientierung werden moduliert, kann der PEM durch einen Chopper ersetzt werden.

Die Bestimmung der Filmdicken erfolgt über Messung des Reflexionskoeffizienten als Funktion der einfallenden Wellenlänge im sichtbaren Bereich [48] im modifizierten Aufbau. Dazu wird der PEM durch einen Strahlteiler ersetzt und ein Photomultiplier dient als Detektor. An Stelle des Gitters für den IR-Bereich wird ein Gitter für den sichtbaren Bereich genutzt. Mit dieser Methode läßt sich die Dicke an der gleichen Stelle bestimmen, an welcher auch die dynamischen Messungen durchgeführt werden. Nach der Dickenmessung werden statische IR-Absorptionskoeffizienten bestimmt, die zur Kontrolle der Dicke des Films während der dynamischen IR-Messungen benutzt werden.

Messungen in Transmission mit sichtbarem Licht werden durchgeführt, indem der photoelastische Modulator (PEM) durch einen Polarisator ersetzt und ein Analysator nach den Mikroskopobjektiven eingebaut wird. Der Detektor ist hier ein Photomultiplier nach dem Analysator. Der Strahldurchmesser im Brennpunkt der Mikroskopobjektive ist in dieser Konfiguration ca. 50  $\mu\text{m}$

## 5.2 Demodulationsverfahren

Im IR-Modulationsspektrometer stellt das Signal am Detektor eine Überlagerung des schnellen Signals der Eingangspolarisationsvariation vom PEM und der langsameren Modulation, die von den kollektiven Moden im freistehenden Film herrührt, dar (siehe Abbildung 5.2). Die schnelle Modulation des PEM erlaubt es, die vom elektrischen Feld im Flüssigkristallfilm induzierten verschiedenen Direktororientierungen zu unterscheiden.

Zur Demodulation werden zwei in Reihe geschaltete Lock-In-Verstärker

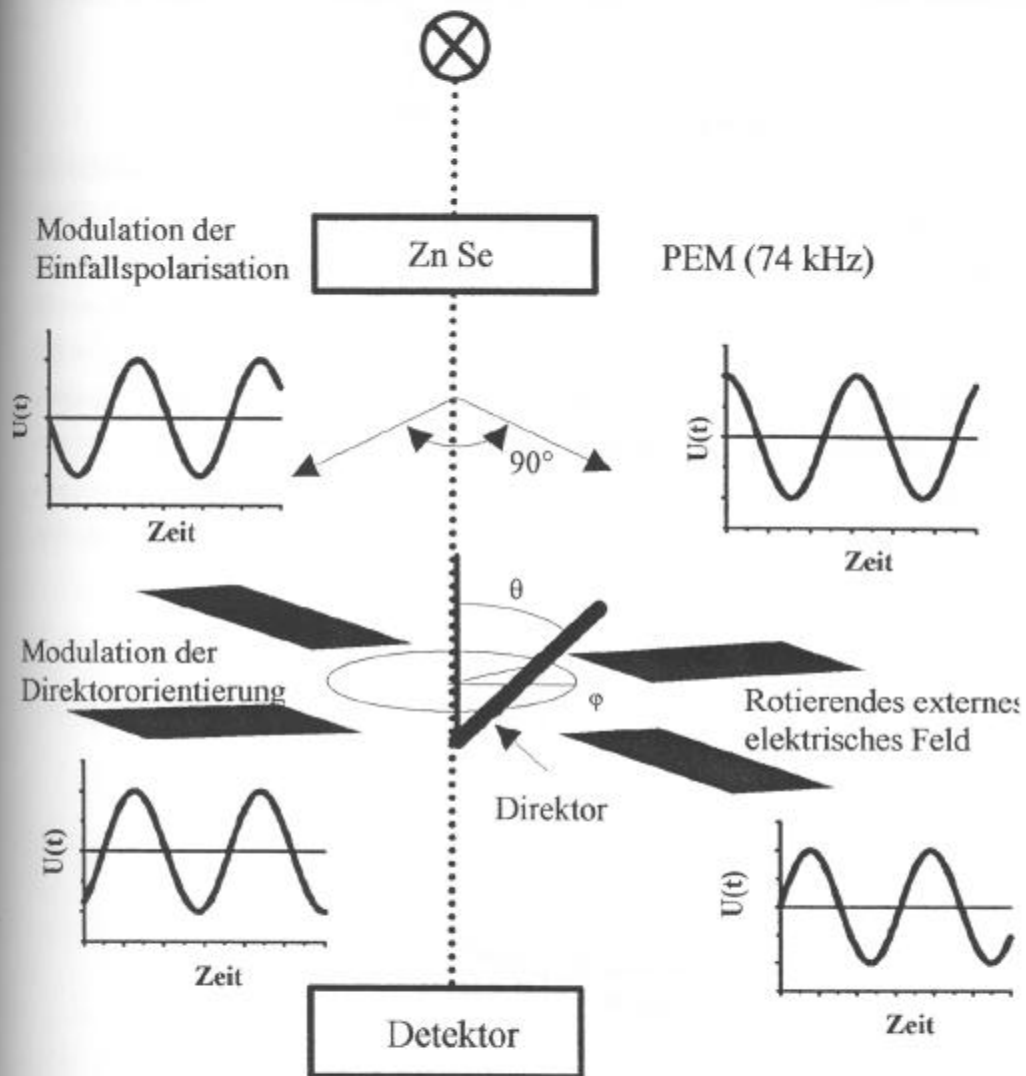


Abbildung 5.2: Doppelmodulationsprinzip zur Messung des dynamischen linear IR-Dichroismus eines freitragenden ferroelektrischen Flüssigkristallfilms [65]. Die Potentiale für rotierendes elektrisches Feld sind schematisch dargestellt.



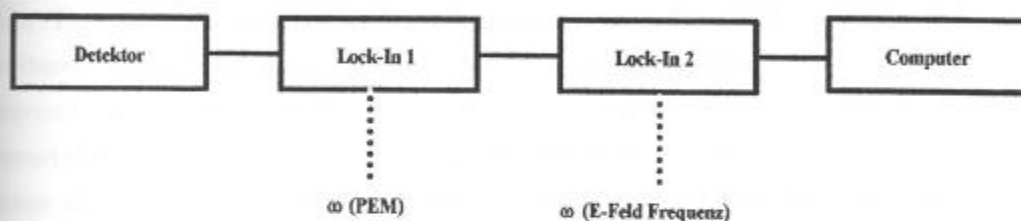


Abbildung 5.3: Blockschaltbild zur Demodulierung der Doppelmodulation aus Abbildung 5.2. Zur Demodulation werden zwei in Reihe geschaltete Lock-In Verstärker (Stanford Research 830) benutzt. Der erste Lock-In demoduliert mit der Frequenz der Eingangspolarisationsmodulation der photoelastischen Modulators. Damit sind im weiteren Signal nur noch dichroitische IR-Banden enthalten. Der isotrope Untergrund und insbesondere Wasserbanden sind herausgefiltert. Der zweite Lock-In demoduliert das Signal nochmals mit der einfachen bzw. der doppelten Frequenz des angelegten elektrischen Feldes. Damit enthält das Meßsignal nur noch Informationen über Moleküle, die sich kollektiv umorientieren.

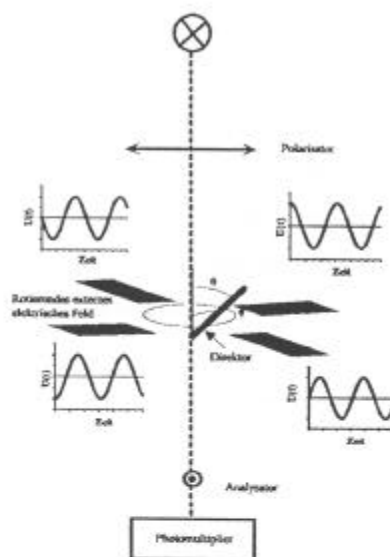


Abbildung 5.4: Modulationsprinzip zur Messung der Direktorreorientierung eines freitragenden ferroelektrischen Flüssigkristallfilms im VIS-Bereich.

(Stanford Research 830) benutzt (siehe Abb. 5.3). Der erste Lock-In demoduliert mit der Frequenz der Eingangspolarisationsmodulation des PEM. Damit sind im weiteren Signal nur noch dichroitische IR-Banden enthalten. Der isotrope Untergrund und insbesondere Wasserbanden sind herausgefiltert. Der zweite Lock-In demoduliert das Signal ein zweitesmal mit der einfachen bzw. der doppelten Frequenz des angelegten elektrischen Feldes. Damit enthält das Meßsignal nur noch Informationen über Moleküle, die sich kollektiv umorientieren. Man mißt somit dynamisch die dichroitische Differenz. Der gesamte Aufbau, Temperatur, die elektrischen Felder und die einfallende IR-Wellenlänge sind mit Hilfe der Laborsoftware HP-VEE (Hewlett-Packard) computergesteuert.

Zur Untersuchung der Reorientierungsdynamik ist es von Vorteil, die Temperatur-, Frequenz- und Feldstärkeabhängigkeit der Reorientierung einzelner Absorptionsbanden zu untersuchen. Hier liegt der entscheidende Vorteil des von mir gewählten Versuchsaufbaues, der es ermöglicht, gezielt bei einer gegebenen IR-Einfallswellenlänge die genannten Abhängigkeiten zu untersuchen. Im Gegensatz zu FT-IR (Fourier Transform-IR) Geräten, die stets ein vollständiges Spektrum aufnehmen, ergibt sich hierdurch eine effektive Verkürzung der Meßzeit.

FT-IR Geräte haben den Vorteil, daß durch das Interferometerprinzip am Detektor stets eine hohe Signalintensität (Throughput-Vorteil) anliegt, was zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt, da der Dunkelstrom des Detektors im Gegensatz zu Gittergeräten keinen Einfluß hat. Bei Gittergeräten fällt auf den Detektor nur wenig Licht, dessen Intensität durch die Dispersion des Gitters und die Bandbreite, welche durch die Spaltbreite bestimmt wird, gegeben ist. Die Auflösung des Gittergeräts ist somit durch den Dunkelstrom des Detektors limitiert. In FT-IR Geräten ist die maximale Auflösung nur durch den Spiegelweg, d.h. den maximalen Gangunterschied des Interferometers, begrenzt.

Bei einem Spektralbereich von  $2000\text{ cm}^{-1}$  und einer Auflösung von  $20\text{ cm}^{-1}$  bedeutet das einen Durchsatzvorteil von 10 zu 1 für das FT-IR Gerät. Dieser Durchsatzvorteil relativiert sich jedoch, wenn man berücksichtigt, daß nur wenige Banden einen Dichroismus zeigen. Unter der Annahme, daß 10 Banden mit einer spektralen Breite von  $50\text{ cm}^{-1}$  dichroitisch sein sollen zeigt sich, daß nur in 25% des Spektrums Information enthalten ist. Bei Gittergeräten ist es exakt möglich, sich

auf einzelne Banden bei der Messung zu beschränken, während beim FT-IR Gerät dieses wegen des Interferometerprinzips nicht möglich ist. Bei der Untersuchung einzelner Banden ist der Durchsatzvorteil des FT-IR mit 2.5 zu 1 kleiner als bei Standardspektrenaufnahme. Interessiert man sich nun für die Frequenzabhängigkeit einzelner Banden, ist die Verwendung des Gittergeräts vorteilhaft. Dynamische Untersuchungen lassen sich nur im sogenannten Step-Scan-Mode realisieren, d.h. der Spiegel wird einen Schritt bewegt und man muß mindestens 5 Zyklen des Reorientierungsprozesses warten, bis die nächste Spiegelposition angefahren werden kann. Bei 1024 Spiegelpositionen (Auflösung  $20 \text{ cm}^{-1}$ , Bio-Rad FTS60a) bedeutet dies für einen Prozeß mit der Periodizität von 10 Hz, eine Messzeit von 512 Sekunden. Für eine Bande im Gittergerät liegt die Meßzeit für eine Anregungsfrequenz von 10 Hz bei 15 Sekunden.

Im sichtbaren Spektralbereich lassen sich in Transmission ebenfalls Modulationsexperimente durchführen, um Artefakte durch das Doppelmodulationsverfahren auszuschließen. Der Aufbau dafür ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Zur Demodulation wird hierbei eine phasempfindliche Detektion mit einem Lock-In verwendet.

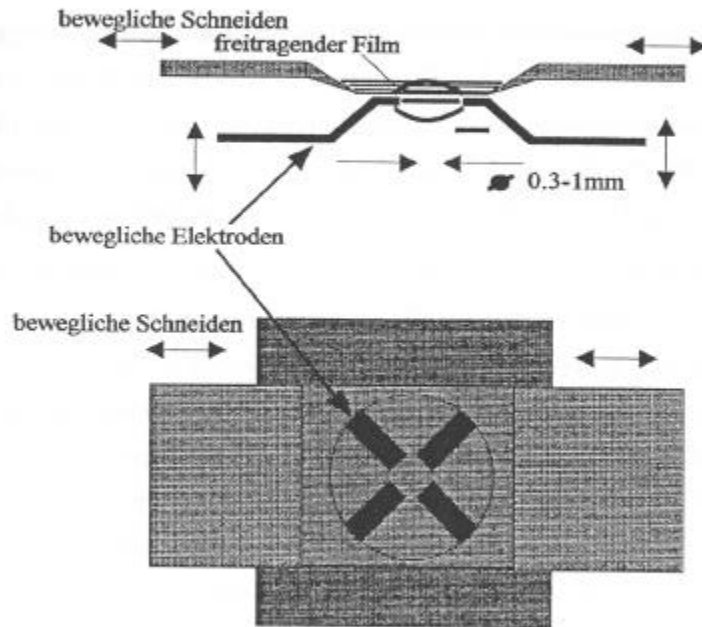


Abbildung 5.5: Probenhalter zur Präparation freitragender Flüssigkristallfilme. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt  $300 \mu\text{m}$  bis  $1\text{mm}$  und der Abstand der Elektroden zum Film ca.  $100 \mu\text{m}$ . Die Feldstärke beträgt  $0,1-10 \text{ kV/cm}$ . Der Probenhalter ist im Frequenzbereich von  $1 \text{ Hz}$  bis  $10^4 \text{ Hz}$  nutzbar. Er ist thermostatiert mit einer Temperaturstabilität von  $\pm 0,1 \text{ K}$ .

### 5.3 Probengeometrie zur Untersuchung freitragender Flüssigkristallfilme

Der Probenhalter ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Er besteht aus einem Messingrahmen mit festen Schneiden im Abstand von  $1 \text{ cm}$  und darauf gleitend gelagerten beweglichen Schneiden, welche einen maximalen Abstand von  $2 \text{ cm}$  haben. Der Rahmen ist temperierbar. Zur thermischen Isolierung ist der Probenhalter mit Teflon bedeckt. Im Lichtweg werden Fenster aus Kalziumfluorid verwendet. Die so erreichbare thermische Stabilität beträgt  $0,1 \text{ K}$ . Die Elektroden unterhalb des Films bilden ein Kreuz mit einem Abstand von  $300 \mu\text{m} - 1\text{mm}$ . Ihr Abstand zum freitragenden Film kann mittels Feingewindeschrauben ( $100 \mu\text{m}$ ) eingestellt werden.

Der Film hat keinen galvanischen Kontakt (Abb. 5.5 Schnitt) zu den Elektroden,

um Ladungsträgerinjektion und elektrochemische Reaktionen zu vermeiden, welche die Textur des Films stören könnten. Die Lage der Elektroden (Abb. 5.5 Draufsicht) fällt mit den beiden möglichen Einfallspolarisationen zusammen. Es werden rotierende oder lineare elektrische Felder, d.h. Felder zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden, im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz verwendet.

Die flüssigkristalline Substanz wird an den Kanten der beweglichen Schneiden verteilt, nach dem Aufheizen in die SmA-Phase werden diese langsam auseinander gezogen. Nach einem langsamen Abkühlprozess (0.5 K/min) in die SmC\*-Phase, wird ein nahezu homogener Film erhalten. Die Elektroden werden nun vorsichtig, mittels Feingewindeschrauben, in Filmnähe bis auf ca. 100  $\mu\text{m}$  Abstand gebracht. Frischpräparierte freitragende FLC-Filme müssen, bevor sie zu reproduzierbaren Messungen verwendet werden können, einige Zeit unter Einfluß eines angelegten Wechselfeldes gehalten werden. Dieses ist notwendig, um restliche Domänen zu zerstören und damit im Film eine Vorzugsorientierung aufzubauen.

## Kapitel 6

# Ergebnisse der IR-Untersuchungen

### 6.1 Untersuchte Substanzen

Es wurden 2 Substanzen aus der Klasse der ferroelektrischen Flüssigkristalle in dieser Arbeit bearbeitet. Die chirale Substanz 4(4'-(1-methyl)heptylcarboxylbiphenyl)-3-chloro-4-butyloxybenzoat (FLC3) wurde als Einzelsubstanz untersucht. Sie zeigt folgende flüssigkristalline Phasen: isotrop ( $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmA ( $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmC\* ( $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), kristallin. Die spontane Polarisierung in der SmC\* Phase ist gegeben durch  $150\text{ nC/cm}^2$ . Die ferroelektrische Mischung ZLI 4237-100 (Merck) wurde ebenfalls untersucht. Diese Substanz hat die Phasensequenz: isotrop ( $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Ch ( $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmA ( $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmC\* ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), kristallin. Die spontane Polarisierung in der SmC\*-Phase ist gegeben durch  $-20\text{ nC/cm}^2$ , die Pitch ist  $11\text{ }\mu\text{m}$  bei einem Tiltwinkel

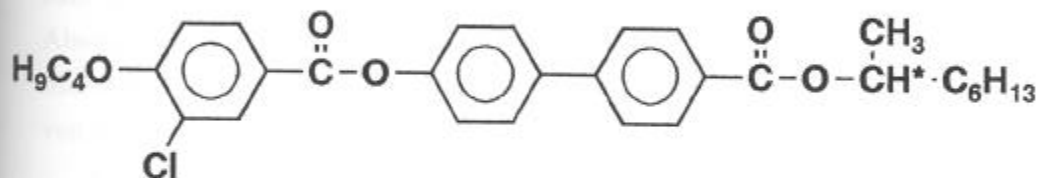


Abbildung 6.1: Untersuchte Substanz FLC3. Sie zeigt folgende flüssigkristalline Phasen: isotrop ( $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmA ( $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), SmC\* ( $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), kristallin. Die spontane Polarisierung in der SmC\*-Phase ist gegeben durch  $150\text{ nC/cm}^2$ .

bei 20 ° C. Die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ist  $\Delta\epsilon = -1.5$ . Aus der Zusammensetzung ist bekannt, daß sie Biphenyle und Pyrimidin-Gruppen enthält. Eine genauere Zusammensetzung, insbesondere die Lage des chiralen Zentrums, ist nicht bekannt.

## 6.2 Ergebnisse: Interpretation der dynamischen IR-Spektren

### 6.2.1 Ergebnisse der Substanz FLC3

Zur ersten Untersuchung wurde von allen Substanzen zunächst ein statisches Absorptionsspektrum in freitragender Geometrie aufgenommen. Dazu wurde aus dem Strahlengang der photoelastische Modulator entfernt und ein Spektrum der Substanz ohne angelegtes elektrisches Feld gemessen. Als nächster Schritt wurde ein dynamisches Absorptionsspektrum aufgenommen. Hierbei wird der PEM eingebaut und an den Film ein elektrisches Feld fester Frequenz und Feldstärke bei konstanter Temperatur angelegt. Abbildung 6.2 zeigt die Unterschiede in den statischen Absorptionsspektren in der SmC\*-Phase ( $T - T_{AC} = -8$  K) und der SmA-Phase ( $T - T_{AC} = 8$  K). Die molekulare Zuordnung der in Abbildung 6.2a sichtbaren Banden ist in Tabelle 6.1 gegeben. In der SmA-Phase sind die Moleküle in Schichten angeordnet, wobei der Direktor senkrecht auf der Schicht steht. Einige Absorptionsbanden (Nummer 3,4,6,9 aus Tabelle 1), welche in der SmC\*-Phase (Abb. 6.2a) auftreten, verschwinden in der SmA-Phase (Abb. 6.2b), weil ihr Übergangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse, und damit parallel zum IR-Strahl gerichtet ist. In der SmC\*-Phase als getiltete Phase tragen alle Absorptionsbanden mit Übergangsdipolmomenten in alle Richtungen bezüglich der Moleküllängsachse bei. Dieses Ergebnis stimmt mit statischen IR-Untersuchungen von Miyachi [55] überein.

Abbildung 6.3 zeigt die dynamischen Absorptions- oder Modulationsspektren der Substanz in der SmC\*-Phase und der SmA-Phase bei einer konstanten Frequenz des angelegten Feldes von  $f=112.2$  Hz. Es ist deutlich zu sehen, daß nur in der SmC\*-Phase eine Antwort auf das angelegte elektrische Feld erfolgt. Vergleicht

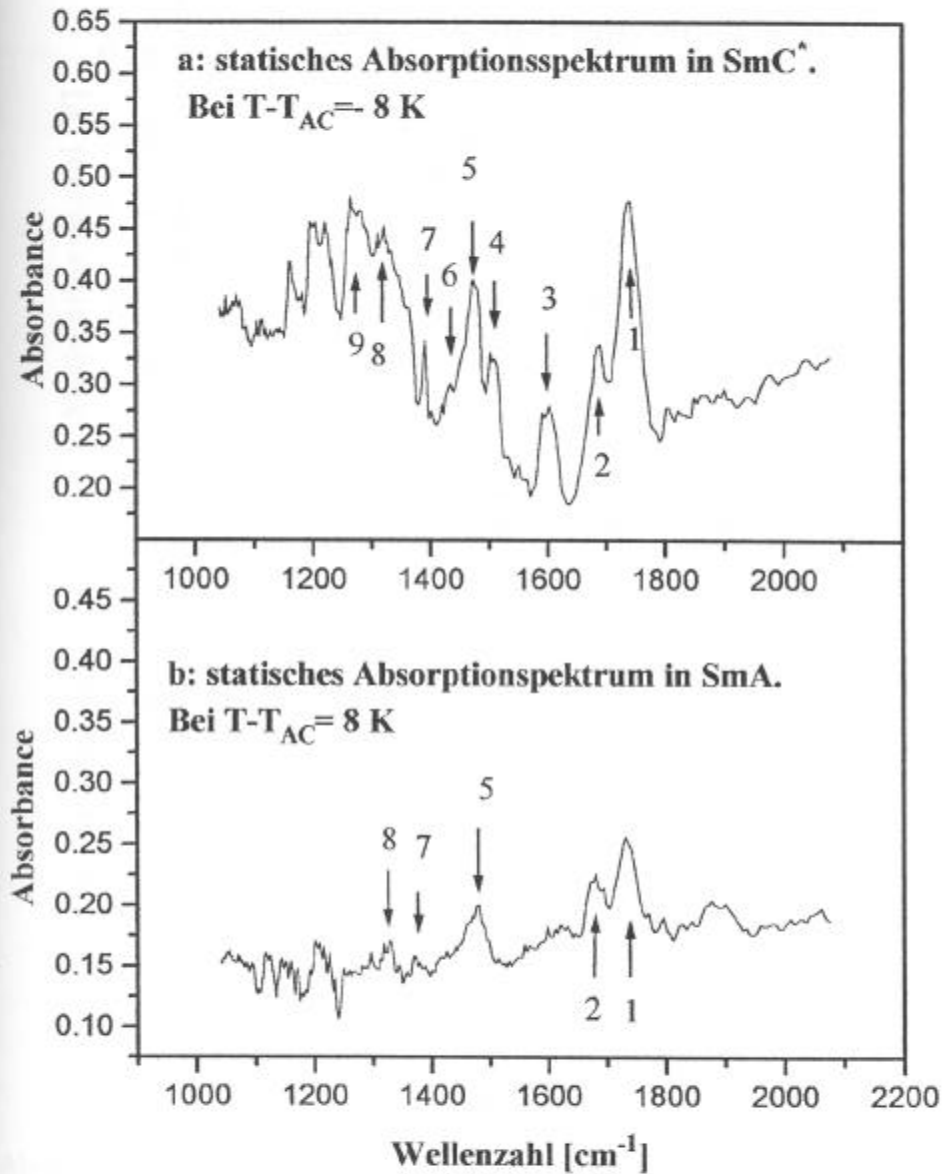


Abbildung 6.2: Statische Absorptionsspektren der untersuchten Substanz FLC3 in der SmC\*-Phase bei  $T - T_{AC} = -8$  K und in der SmA-Phase bei  $T - T_{AC} = 8$  K. Die spektrale Auflösung ist  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $4.2 \mu\text{m}$ .



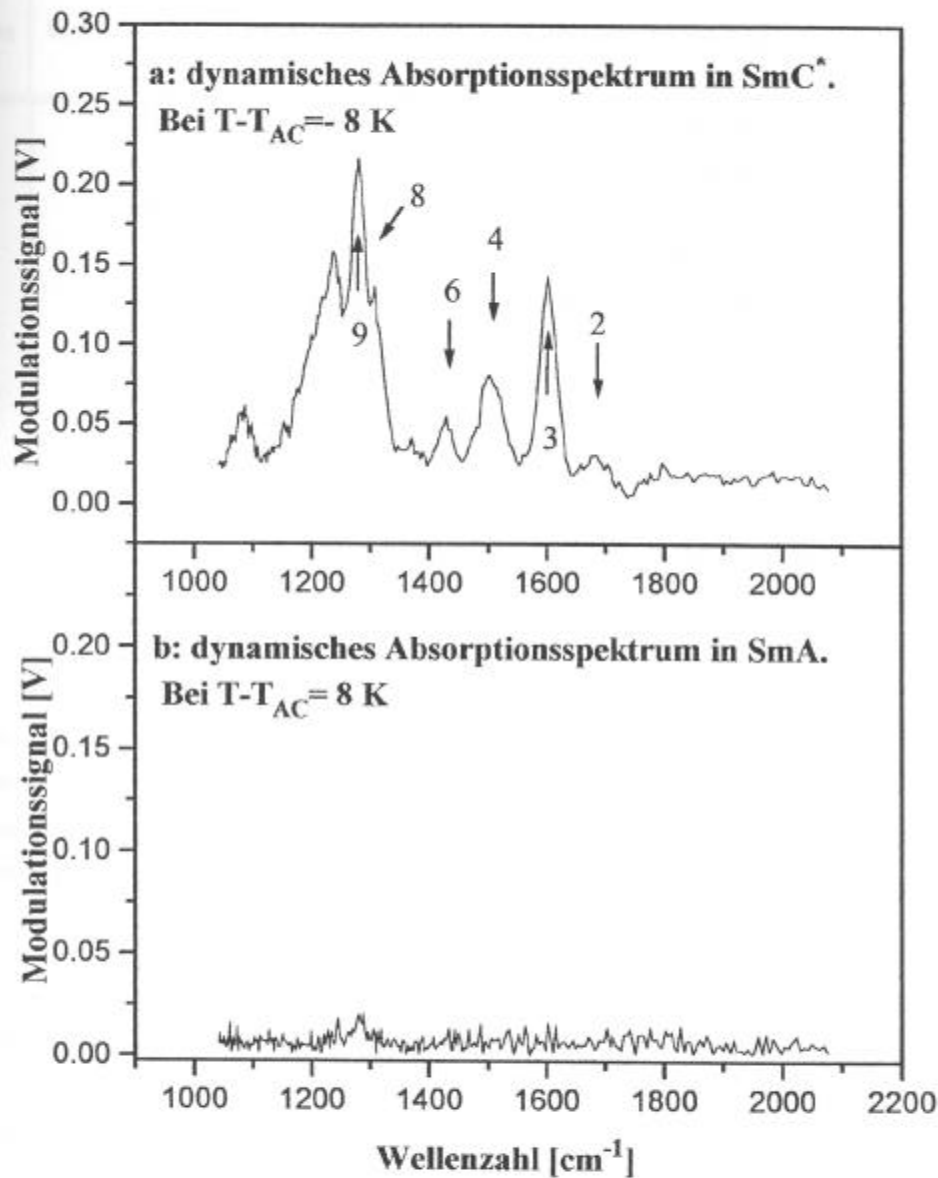


Abbildung 6.3: Dynamische Absorptionsspektren der untersuchten Substanz FLC3 in der  $\text{SmC}^*$ -Phase bei  $T - T_{AC} = -8 \text{ K}$  und in der  $\text{SmA}$ -Phase bei  $T - T_{AC} = 8 \text{ K}$ . Die spektrale Auflösung ist  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $4.2 \mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f=112.2 \text{ Hz}$  und einer Feldstärke von  $1.6 \text{ kV/cm}$  angelegt.

Nummer	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Auftreten	Molekulare Zuordnung
1	1740	stat	C = O Streck-Schwingung zwischen Phenyl- und Biphenylgruppe
2	1689	stat+dyn	C = O Streck-Schwingung am chiralen Zentrum
3	1602	stat+dyn	C - C Vierer-Streck-Schwingung der Phenyle
4	1502	stat+dyn	C - C Halbring-Streck-Schwingung der Phenyle
5	1470	stat	CH <sub>2</sub> Deformation
6	1430	stat+dyn	m-substituierte Phenyle
7	1370	stat	CH <sub>3</sub> symmetrische Deformation
8	1311	stat+dyn	Gesamtring-Streck-Schwingung der Phenyle
9	1275	stat+dyn	Gesamtring-Streck-Schwingung der Phenyle

Tabelle 6.1: Molekulare Zuordnung der auftretenden Absorptionsbanden in FLC3. Die Abkürzungen *abs* und *dyn* bezeichnen das Auftreten der Banden im statischen bzw. dynamischen Absorptionsspektrum.

man die Abbildungen 6.2a und 6.3a miteinander, so sieht man außerdem, daß nur Schwingungen molekularer Gruppen beitragen, die sich im steifen Teil des Moleküls befinden. Ein interessanter Effekt tritt beim Vergleich der Bande der (C=O)-Streck-Schwingung bei 1740 cm<sup>-1</sup> (Bande 1 in Tabelle 6.1), die durch die Ester-Gruppe im steifen Teil des Moleküls verursacht wird, und der Bande bei 1689 cm<sup>-1</sup>, welche von der Ester-Gruppe in der Nähe des chiralen Zentrums herrührt (Bande 2 in Tabelle 1), auf. Die 1740 cm<sup>-1</sup> Bande, die im statischen Spektrum sowohl in der SmC\*-Phase (Abb. 6.2a) als auch in der SmA-Phase (Abb. 6.2b) auftritt, verschwindet im dynamischen Absorptionsspektrum in der SmC\*-Phase (Abb. 6.3a) vollständig. Die (C=O)-Bindung der Ester-Gruppe im steifen Teil des Mesogens kann eine nahezu isotrope Libration um die molekulare Längsachse durchführen, daher ist

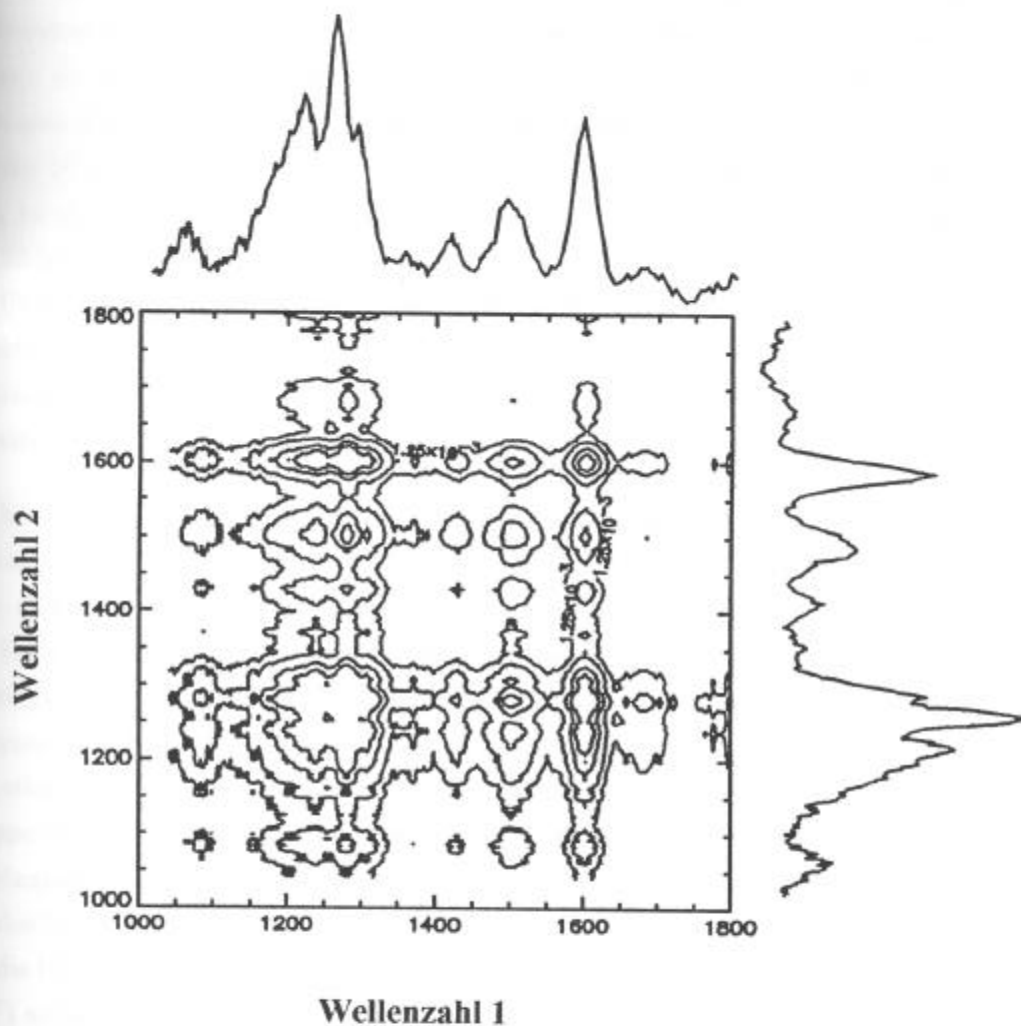


Abbildung 6.4: *Dynamisches Absorptionsspektrum von FLC3 in der SmC\* in synchroner 2D-IR Auftragung. Die spektrale Auflösung ist  $20\text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $4.2\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f=112.2\text{ Hz}$  und einer Feldstärke von  $1.6\text{ kV/cm}$  angelegt. Die Existenz positiver Kreuzkorrelationspeaks weist auf eine starke Korrelation der Reorientierung im steifen Teil des Mesogens hin.*

kein dynamischer Dichroismus im Rahmen unserer Meßgenauigkeit zu sehen. Die (C=O)-Bindung der Ester-Gruppe am chiralen Zentrum zeigt einen schwachen Dichroismus im dynamischen Spektrum (Abb. 6.3a). Die Librationsbewegung dieser Gruppe ist behindert und das Dipolmoment dieser Gruppe trägt deshalb zur spontanen Polarisation der SmC\*-Phase bei. Der leichte Dichroismus der Bande, die von der (C=O)-Streck-Schwingung am chiralen Zentrum des Moleküls verursacht wird, ist ein Zeichen für eine unterschiedliche Korrelation der Bewegung innerhalb des Moleküls bezüglich des angelegten äußeren Feldes. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen zur lokalen Dynamik ferroelektrischer Flüssigkristalle, die in dielektrischen Messungen von Schönfeld [19,44],  $C^{13}$  NMR- Untersuchungen von Yoshizawa [95,96] und IR-Untersuchungen von Takezoe [97] durchgeführt wurden, überein.

Die Zuordnung der Banden ist allerdings schwierig, da hier gegensätzliche Effekte auftreten. Aus der Literatur [89,90] ist bekannt, daß die Substitution mit einer elektronenanziehenden Gruppe (Phenylgruppe, Alkengruppen) am C-Atom der Ester-Gruppe zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenz der (C=O)-Schwingung führt. Dieses ist für die Bande 2, also die Ester-Gruppe am chiralen Zentrum, der Fall. Bei der Ester-Gruppe im steifen Teil des Moleküls ist über den ether-artig gebundenen Sauerstoff eine ebenfalls stark elektronenanziehende Gruppe (Biphenyl) gebunden. Das führt nach [89,90] zu einer Erhöhung der (C=O)-Schwingungsfrequenz. Jedoch ist hier der Einfluß des an das C-Atom gebundenen m-substituierten Phenylrings als Gegen effekt zu berücksichtigen, der dazu führt, daß die (C=O)-Streck-Schwingung an der für gesättigte Ester typischen Stelle ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) auftritt.

In der synchronen 2D-IR-Auftragung des dynamischen Absorptionsspektrums in der SmC\*-Phase (siehe Abb. 6.4) erkennt man, daß alle Kreuzkorrelationspeaks positiv sind. Aus den Überlegungen in Kapitel 4.4.4 folgt, daß die Reorientierung der molekularen Gruppen im steifen Teil des Mesogens stark gekoppelt ist. Alle Kreuzkorrelationsmaxima sind positiv, woraus man auf gleiche Orientierung schließen kann. Dieser Teil des Moleküls schaltet in Phase also synchron zum angelegten elektrischen Feld. Damit zeigt sich, daß das Schaltverhalten der ferroelektrischen Phasen in Flüssigkristallen von der Dynamik des steifen Teils des

Moleküls bestimmt wird.

Das Auftreten des Modulationseffektes in der SmC\*-Phase ist ein Hinweis auf eine Goldstone-mode-artige hydrodynamische Mode, d.h. einer Reorientierung auf dem Tiltkonus. Das elektrische Feld koppelt an den spontanen Polarisationsvektor, der durch die Aufwindung der helikalen Überstruktur in dünnen freitragenden Flüssigkristallfilmen entsteht. In der SmA-Phase existiert keine spontane Polarisation und deshalb wird keine Goldstone-mode-artige Modulation gemessen (Abb. 6.3b). Die Filmdicke ist bei diesen Experimenten relativ groß  $\sim 1\mu\text{m}$ , daher konnte kein Einfluß der getilteten Randschichten in der SmA-Phase wie von Bahr, Demikhov und Hoffmann [60–64,87] beobachtet werden. Die Filme aus FLC3 zeigen ein bulk-artiges Verhalten.

### 6.2.2 Ergebnisse der Mischung ZLI 4237-100

Abbildung 6.5 zeigt die Unterschiede in den statischen und dynamischen Absorptionsspektren in der SmC\*-Phase ( $T - T_{AC} = -6\text{ K}$ ) und Abbildung 6.5 zeigt die Unterschiede in den statischen und dynamischen Absorptionsspektren in der SmA-Phase ( $T - T_{AC} = 7\text{ K}$ ) an einem  $0.52\mu\text{m}$  dicken Film. Die molekulare Zuordnung der in Abbildung 6.5a sichtbaren Banden ist in Tabelle 6.2 gegeben.

Im Gegensatz zum Verhalten der Substanz FLC3 finden wir sowohl in der SmC\*- als auch der SmA-Phase ein sehr ausgeprägtes statisches Spektrum [66]. Der Unterschied in den statischen Spektren zur Substanz FLC3 liegt in der wesentlich geringeren Filmdicke der ZLI 4237-100- Filme, dadurch wächst der Einfluß der getilteten Randschichten, welche zuerst von Bahr und Demikhov [60–64] beobachtet wurden. Die statischen Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät der Firma Bio-Rad durch Holger Skupin aufgenommen. Bei polarisationsabhängigen statischen Untersuchungen in der SmC\*-Phase, d.h. es wurde die Absorption (Absorbance) bei unterschiedlichen Einfallspolarisatorstellungen mit angelegtem Gleichfeld gemessen, wurde gefunden, daß die (C=O)-Streck-Schwingung (Bande 1 in Tabelle 6.2) keinen Dichroismus zeigt. Diese Bande verschwindet auch in den dynamischen Absorptionsspektren (Abb. 6.5b und 6.6b). In Analogie zur Substanz FLC3 kann man wieder auf eine ungehinderte Libration dieser Gruppe schließen.

Nummer	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Auftreten	Molekulare Zuordnung
1	1770	stat	$C = O$ Streck-Schwingung
2	1608	stat+dyn	$C - C$ Vierer-Streck-Schwingung der Phenyle
3	1583	stat+dyn	in dyn als eine Bande mit 3 $C - C$ Vierer-Streck-Schwingung der Phenyle
4	1546	stat+dyn	Pyrimidin Gruppe
5	1465	stat	$CH_2$ und $CH_3$ Deformation
6	1431	stat+dyn	m-substituierte Phenyle
7	1328	stat	Gesamtring-Streck-Schwingung der Phenyle
8	1300	stat+dyn	$C - O$ Streck-Schwingung
9	1249	stat+dyn	Verbiegungs-Schwingung (in-plane bending) der Phenyle
10	1179	stat+dyn	$O - CH_2$

Tabelle 6.2: Molekulare Zuordnung der auftretenden Absorptionsbanden in ZLI 4237-100. Die Abkürzungen *abs* und *dyn* bezeichnen das Auftreten der Banden im statischen bzw. dynamischen Absorptionsspektrum. Im dynamischen Spektrum treten einige Banden wegen der geringeren spektralen Auflösung überlagert auf.

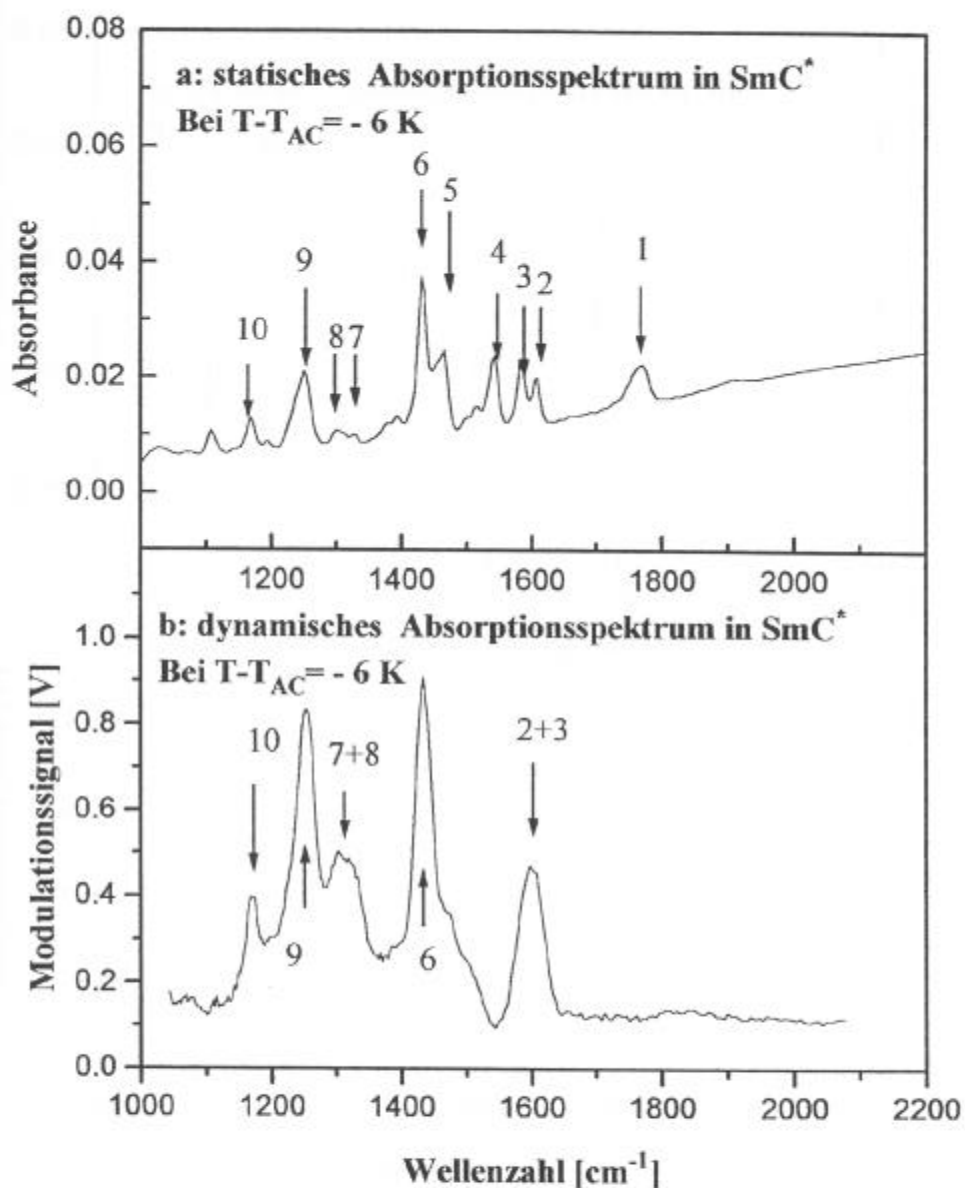


Abbildung 6.5: Statisches und dynamisches Absorptionsspektrum der Mischung ZLI 4237-100 in der SmC\*-Phase bei  $T - T_{AC} = -6$  K. Das statische Spektrum wurde mit einem FTIR-Gerät bei  $4 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung aufgenommen. Das dynamische Spektrum hat eine spektrale Auflösung von  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $0.52 \mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f=200$  Hz und einer Feldstärke von  $12.6 \text{ kV/cm}$  angelegt.

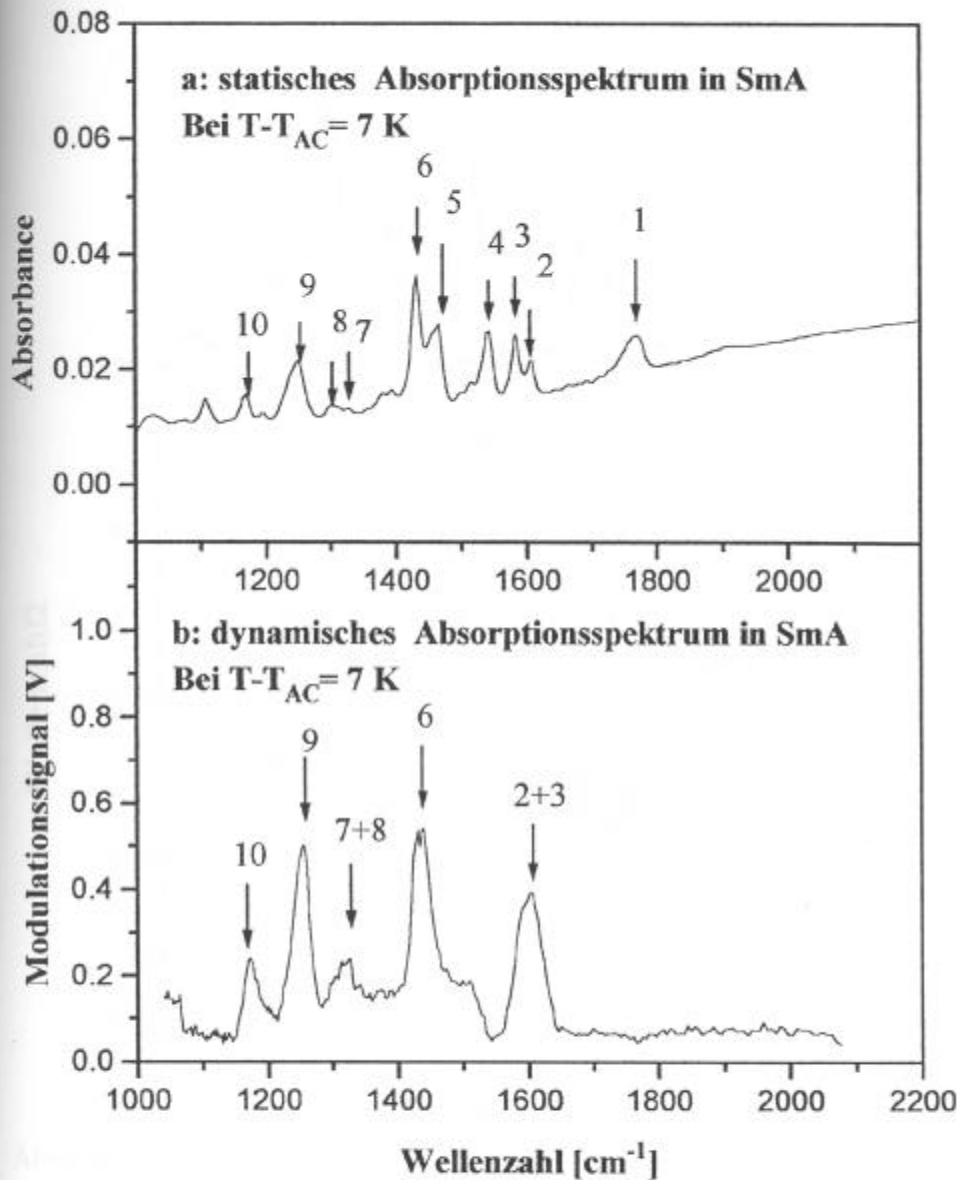


Abbildung 6.6: Statisches und dynamisches Absorptionsspektrum der Mischung ZLI 4237-100 in der SmA-Phase bei  $T - T_{AC} = 7 \text{ K}$ . Das statische Spektrum wurde mit einem FTIR-Gerät bei  $4 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung aufgenommen. Das dynamische Spektrum hat eine spektrale Auflösung von  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $0.52 \mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f = 200 \text{ Hz}$  und einer Feldstärke von  $12.6 \text{ kV/cm}$  angelegt.



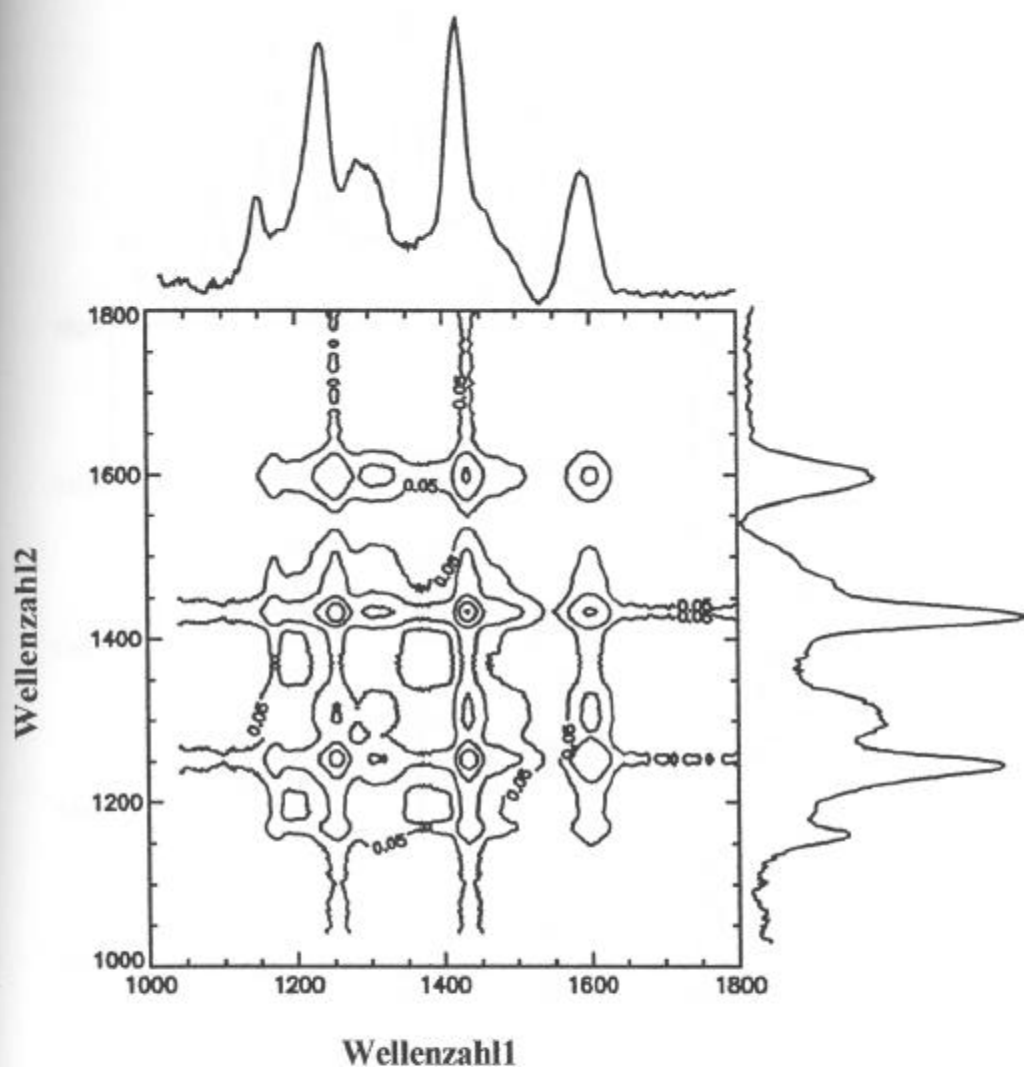


Abbildung 6.7: Dynamisches Absorptionsspektrum von ZLI 4237-100 in der  $SmC^*$ -Phase in synchroner 2D-IR-Auftragung. Die spektrale Auflösung ist  $20\text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $0.52\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f=200\text{ Hz}$  und einer Feldstärke von  $12.6\text{ kV/cm}$  angelegt. Die Existenz positiver Kreuzkorrelationspeaks weist auf eine starke Korrelation der Reorientierung im steifen Teil der Mesogene hin.

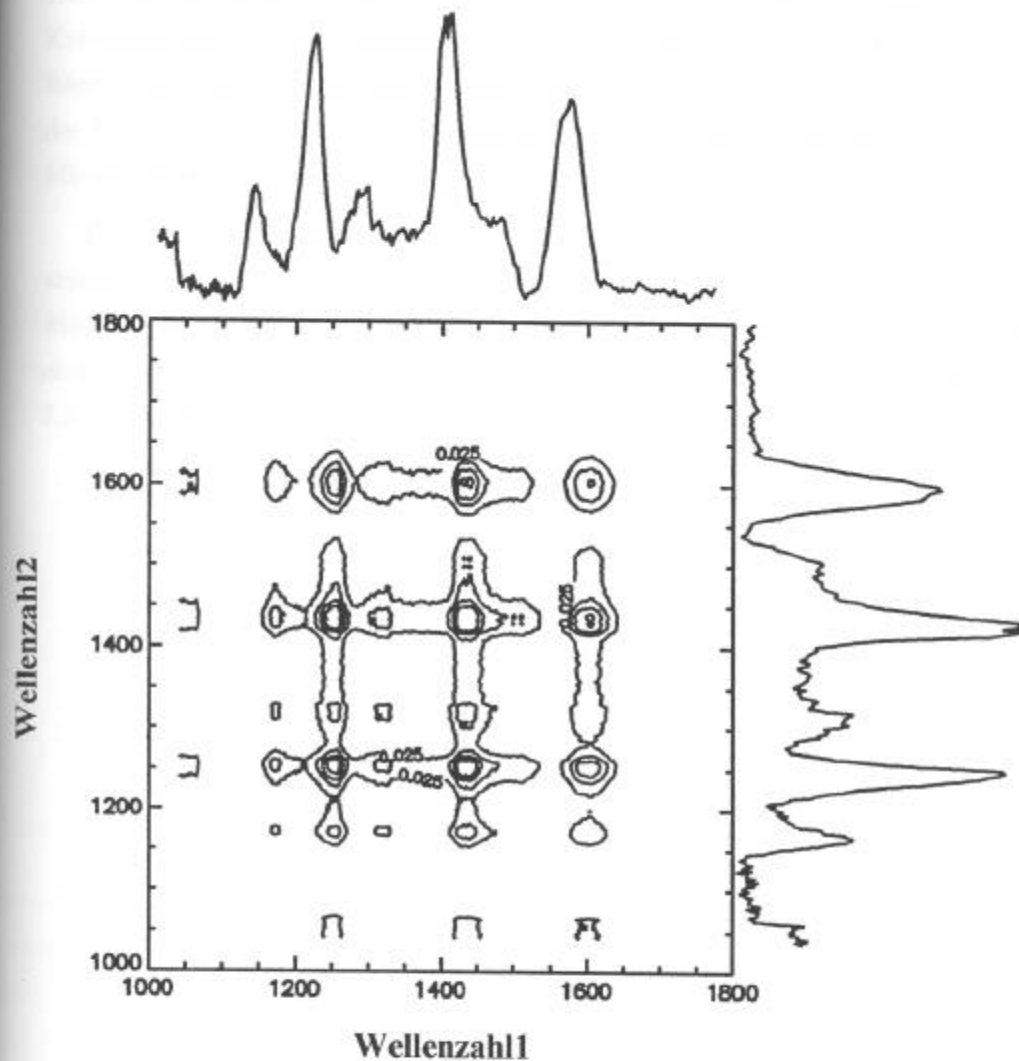


Abbildung 6.8: Dynamisches Absorptionsspektrum von ZLI 4237-100 in der SmA-Phase in synchroner 2D-IR-Auftragung. Die spektrale Auflösung ist  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die Filmdicke beträgt  $0.52 \mu\text{m}$ . Es wurde ein lineares elektrisches Feld mit der Frequenz  $f=200 \text{ Hz}$  und einer Feldstärke von  $12.6 \text{ kV/cm}$  angelegt. Die Existenz positiver Kreuzkorrelationspeaks weist auf eine starke Korrelation der Reorientierung im steifen Teil der Mesogene hin.

Auch bei dieser Substanz wurde eine 2D-IR-Auftragung nach Kapitel 4.4.4 durchgeführt. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 wurden starke positive Kreuzkorrelationspeaks gefunden. Dieses weist auf eine starke Korrelation der Reorientierung im steifen Teil der Mesogene hin. Eine weitergehende Interpretation der Spektren ist leider nicht möglich, da die genaue molekulare Struktur und das Mischungsverhältnis unbekannt sind.

Der Modulationseffekt in der SmC\*-Phase kann wieder als Goldstone-modeartiges Verhalten analog zur Substanz FLC3 gedeutet werden. Die Existenz einer Modulation in der SmA-Phase läßt sich auf den in Kapitel 2.5.2 vorgestellten elektroklinen Effekt zurückführen. Eine genauere Diskussion wird dazu in Kapitel 7.2 durchgeführt.

---

## Kapitel 7

# Reorientierungsdynamik freitragender FLC-Filme

### 7.1 Reorientierung in linearen Feldern am Beispiel der Substanz ZLI 4237-100 in der SmC\*-Phase

#### Ergebnisse

Zuerst möchte ich die Reorientierung der Substanz ZLI 4237-100 in linearen Feldern diskutieren. Dazu betrachtet man die Frequenzabhängigkeit der dichroitischen Differenz der ( $1431 \text{ cm}^{-1}$ )-Streck-Schwingungsbande der m-substituierten Phenylringe (Nummer 6 von Tabelle 6.2), gemessen auf der 2. Harmonischen des angelegten elektrischen Feldes bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 7.1) und bei verschiedenen Feldstärken (Abb.7.2).

In allen Meßkurven tritt ein Maximum des Signals der dichroitischen Differenz als Funktion der Frequenz auf. Bei höheren Frequenzen nimmt die Modulation ab. Die Position des Maximums ist temperaturabhängig, es verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen. Die Fläche unter der Kurve der dichroitischen Differenz nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls ab (siehe Abb.7.1). Betrachtet man die Feldstärkeabhängigkeit der Frequenzlage des Maximums der dichroitischen

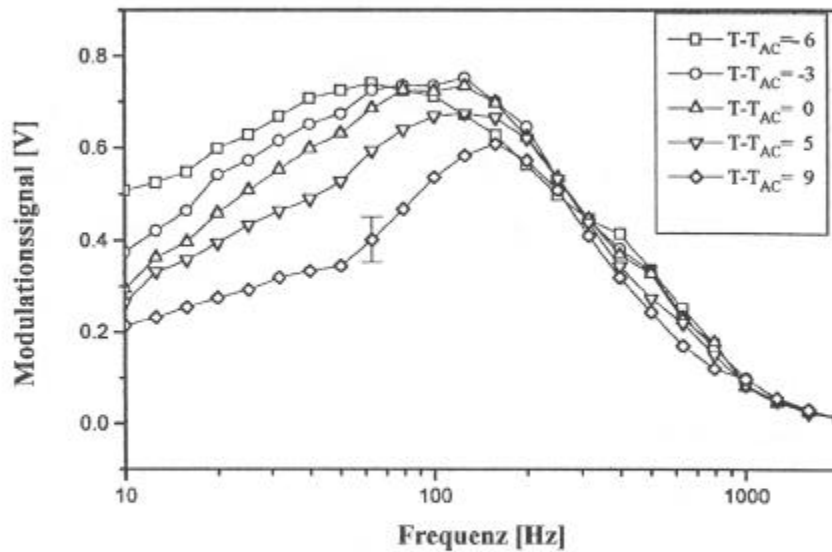


Abbildung 7.1: Frequenzabhängigkeit der dichroitischen Differenz der Streck-Schwingungsbande der *m*-substituierten Phenylringe bei  $1431\text{ cm}^{-1}$  für Temperaturen unter- und oberhalb von  $T_{AC}$ . Die spektrale Auflösung ist  $20\text{ cm}^{-1}$ . Die Feldstärke beträgt  $3.95\text{ kV/cm}$  bei linearem elektrischen Feld. Filmdicke  $0.656\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade gemessen. Die durchgezogenen Linien dienen zur Führung des Auges.

Differenz im IR (siehe Abbildungen 7.2 und 7.3) und die Lage des Maximums der optischen Modulation im sichtbaren Spektralbereich (siehe Abbildungen 7.4 und 7.5) findet man ein ähnliches Verhalten. Mit steigender Feldstärke verschiebt sich das Maximum zu höheren Frequenzen. Eine Auftragung der Maximumfrequenz über der Feldstärke liefert einen linearen Zusammenhang (siehe Abb.7.3). Zur genauen Bestimmung dieser Maximumlage wurde an die gemessenen Kurven der dichroitischen Differenz bzw. der optischen Modulation ein Polynom 4. Grades angepaßt und im weiteren der Extremwert dieser Funktion verwendet. In den Abbildungen als Funktion der Frequenz (Abb.: 7.2 und 7.4) ist diese Anpassung als fettgedruckte Linie für einige Kurven gezeigt. Dieses Verfahren wird auch bei allen anderen Messungen in dieser Arbeit zur Bestimmung der Frequenzlage des Maximums der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) verwendet (Abb.: 7.7 und 7.9).

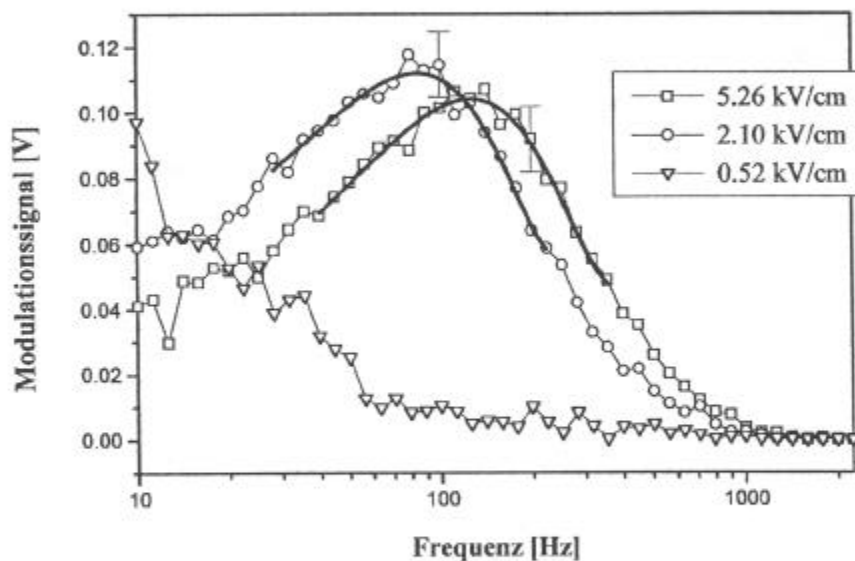


Abbildung 7.2: Feldstärkeabhängigkeit der dichroitischen Differenz der Vierer-Streck-Schwingungsbande der Phenylringe in ZLI 4237-100 bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  innerhalb der  $SmC^*$ -Phase bei  $T - T_{AC} = -6\text{ K}$ . Die spektrale Auflösung ist  $20\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde im linearen elektrischen Feld gemessen. Filmdicke  $0.56\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade aufgenommen. Die fettgedruckten Linien sind auf Seite 71 erklärt.

### Diskussion

Es existiert bei niederen Frequenzen ein nicht verschwindendes optisches Signal, sowohl im dynamischen linearen IR-Dichroismus als auch bei den Messungen im sichtbaren Spektralbereich. Bei hohen Frequenzen findet man einen Abfall der optischen Antwort auf Null. Dieses Ergebnis kann mit dem Konzept des "Kink Switching" aus Kapitel 3.1.1 und auch der Reorientierung auf dem Tiltkonus 3.1.2 erklärt werden. Es wurde ein Anstieg des Signals in der Nähe der Relaxationsfrequenz der Goldstone-mode beobachtet, dieses ist konsistent mit den Messungen von Demikhov *et al.*.

Um zu entscheiden welches Modell die Meßdaten am besten beschreibt, ist eine Diskussion der Feldstärkeabhängigkeit der optischen Antwort des Systems sinnvoll. Die Feldstärkeabhängigkeit ist in den Abbildungen 7.2 und 7.4 dargestellt. Man findet in der Substanz ZLI 4237-100 eine lineare Abhängigkeit der Position des Maximums in der  $SmC^*$ -Phase. Die Frequenzlage des Maximums der optischen

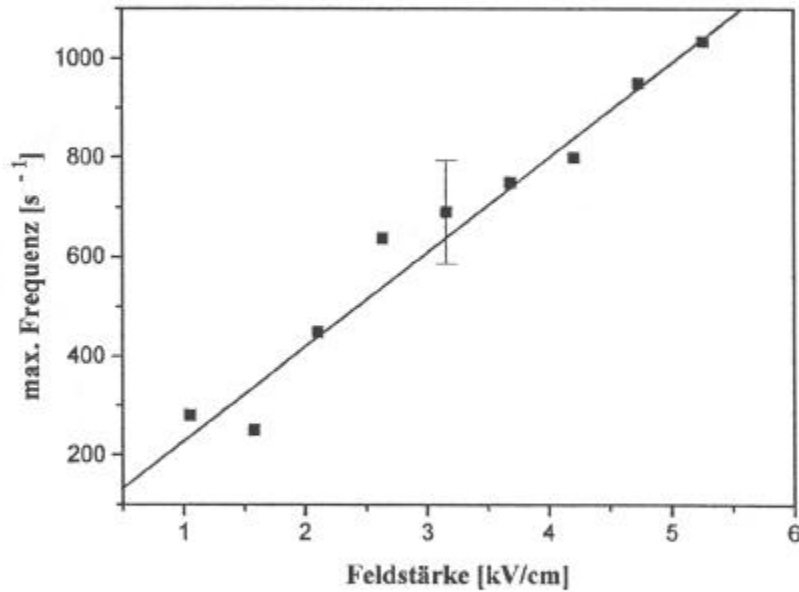


Abbildung 7.3: Feldstärkeabhängigkeit der Lage des Maximums aus Abbildung 7.2. Der Anstieg der Fitgeraden beträgt  $P/\gamma = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ A/N}$ .

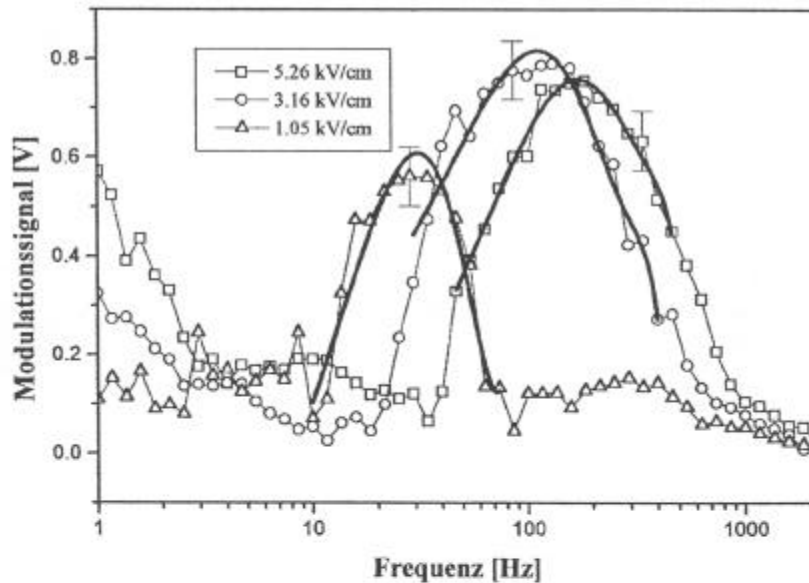


Abbildung 7.4: Feldstärkeabhängigkeit der optischen Modulation von ZLI 4237-100 im VIS innerhalb der  $SmC^*$ -Phase bei  $T - T_{AC} = -6K$ . Es wurde im linearen elektrischen Feld gemessen. Filmdicke  $0.39 \mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade aufgenommen. Die fettgedruckten Linien sind auf Seite 71 erklärt.

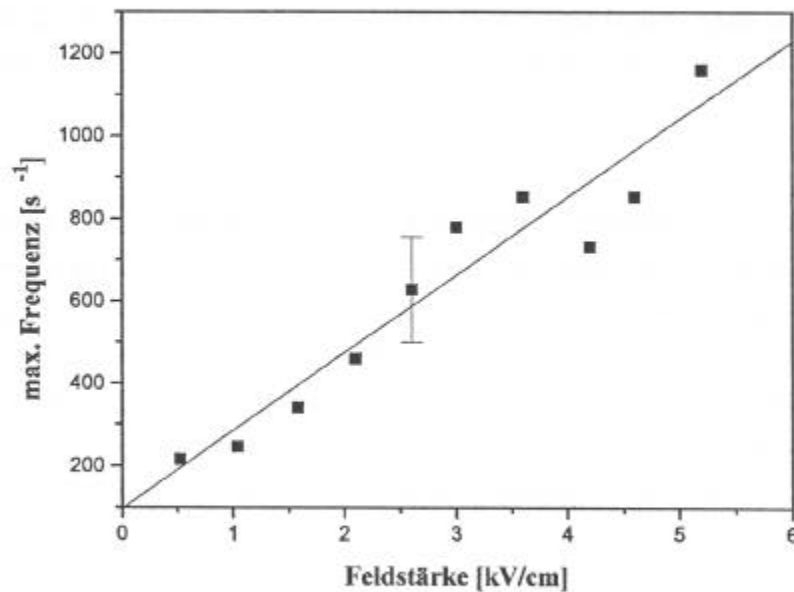


Abbildung 7.5: Feldstärkeabhängigkeit der Lage des Maximums aus Abbildung 7.4. Der Anstieg der Fitgeraden beträgt  $P/\gamma = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ A/N}$ .

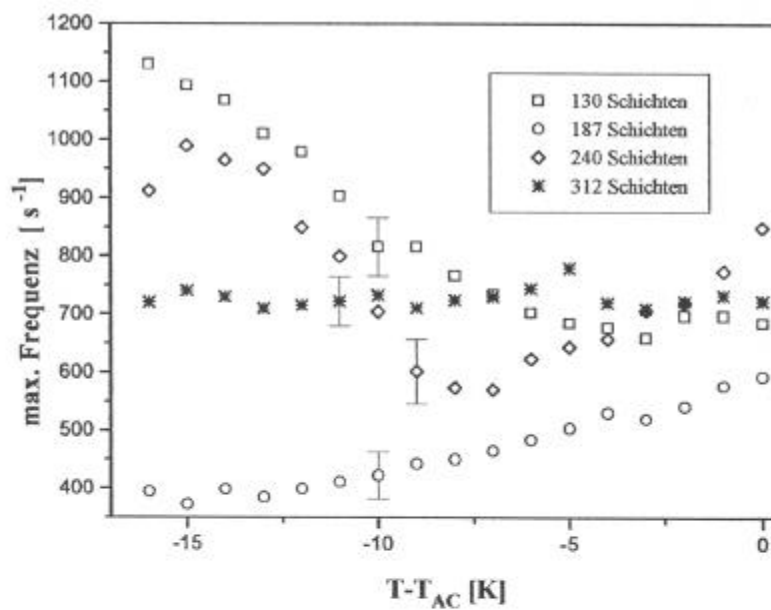


Abbildung 7.6: Frequenzlage des Maximums der dichroitischen Differenz bei verschiedenen Filmdicken in Abhängigkeit von der Temperatur, bei einer Feldstärke von  $3.95 \text{ kV/cm}$ .



Antwort ist mit der charakteristischen Reorientierungsfrequenz nach Gleichung 2.37 aus Kapitel 2.5.1 vergleichbar. Die zugehörige Frequenz ist gegeben durch:

$$\omega_{\text{Goldstone}} = \frac{PE}{\gamma} \quad (7.1)$$

und damit linear abhängig von der angelegten elektrischen Feldstärke. Dieses ist Hinweis auf eine Goldstone-mode-artige Reorientierung nach dem Modell von Stannarius [78] aus Kapitel 3.1.2. Das Modell von Demikhov [68] aus Kapitel 3.1.1 sagt die Unabhängigkeit der Frequenz der Maximumposition der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) von der Feldstärke voraus, die aber im Experiment eindeutig gezeigt wurde. ZLI 4237-100 besitzt eine negative Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten. Damit scheidet das Modell "Kink Switching" zur Erklärung aus, da es nur für eine positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten gültig ist.

Die Aussagen des Modells der Goldstone-mode-Reorientierung von Stannarius [78] (Kapitel 3.1.2) stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den von mir gefundenen experimentellen Ergebnissen. Die lineare Feldstärkeabhängigkeit und die Form der simulierten optischen Signale wurden im Experiment gefunden. Es ist für ferroelektrische Flüssigkristalle mit positiver oder negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten gültig.

Die gemessenen Kurven zeigen keine systematische Beziehung zwischen der Filmdicke und der Frequenzposition des Maximums der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) in Abhängigkeit von der Temperatur. Dieses kann nicht mit einer Änderung der Filmdicke durch Materialeintrag oder Verlust in Wechselwirkung mit dem Meniskus als Ursache erklärt werden, da sich die Filmdicke im Experiment in Abhängigkeit von der Temperatur nicht ändert.

Im Modell von Demikhov wird eine Dickenabhängigkeit der Frequenz des Maximums  $\sim \frac{1}{d}$  vorausgesagt, die im Experiment nicht gefunden wurde (Abb.7.6) [68]. Eine mögliche Erklärung kann der Einfluß auf die elastische Energie des Systems durch den Meniskus am Rand sein. Bei Experimenten von C. Langer [88] wurde beobachtet, daß die Bildung von Disklinationslinien auf Grund der elastischen Kräfte im System auch von der Größe des Meniskus abhängt. Bei der Präparation

unterschiedlicher Filme ist das Verhältnis Meniskusvolumen zu Filmvolumen nicht kontrollierbar und damit von Film zu Film verschieden. Dies findet seinen Ausdruck in einem von Film zu Film variierenden zusätzlichen Beitrag zur effektiv wirkenden Rotationsviskosität  $\gamma$ . Ein ähnlich unsystematisches Verhalten der Frequenzlage des Maximums wurde von Demikhov [68] veröffentlicht, und war Ausgangspunkt der Entwicklung des Modells "Kink switching".

## 7.2 Reorientierung freitragender FLC-Filme in SmA am Beispiel der Substanz ZLI 4237-100

### Ergebnisse

In Kapitel 6.2.2 wurde auf das Auftreten eines Goldstone-mode artigen Modulationsprozesses in der SmA-Phase der Substanz ZLI 4237-100 hingewiesen. In diesem Abschnitt möchte ich die Feldstärkeabhängigkeit dieses Effekts untersuchen und ein Modell zur Erklärung vorschlagen.

In Kapitel 2.5.2 wurde als möglicher kollektiver Prozess in der SmA-Phase die Soft-mode (elektrokliner Effekt) vorgestellt und diskutiert. Der dabei induzierte Tiltwinkel zeigt nach Gleichung 2.42 eine lineare Abhängigkeit zum angelegten elektrischen Feld. Die charakteristische Reorientierungszeit sollte jedoch nach Gleichung 2.51 nicht von der Feldstärke abhängig sein.

Man erwartet also ein Meßsignal dessen Stärke mit sinkender Feldstärke des angelegten linearen elektrischen Feldes abnimmt. Es sollte jedoch keine ausgeprägte Verschiebung des Modulationssignals bezüglich der Frequenzlage bei verschiedenen Feldstärken auftreten.

Auf die Existenz getilteter Randlayer in dieser Substanz wurde in Kapitel 6.2.2 hingewiesen. Die Dynamik dieser Randlayer sollte ein analoges Verhalten wie in der SmC\*-Phase zeigen, d.h die Frequenzlage des Maximums der optischen Modulation sollte linear von der angelegten elektrischen Feldstärke abhängen. Diese Annahme kann durch Messungen zur spontanen Polarisation der getilteten Randlayer von E. Hoffmann [64] und der Reorientierung dünner Filme bei niedrigen Feldstärken ( $E \sim 10V/cm$ ) in der SmA-Phase von A. Becker [87] untermauert werden.

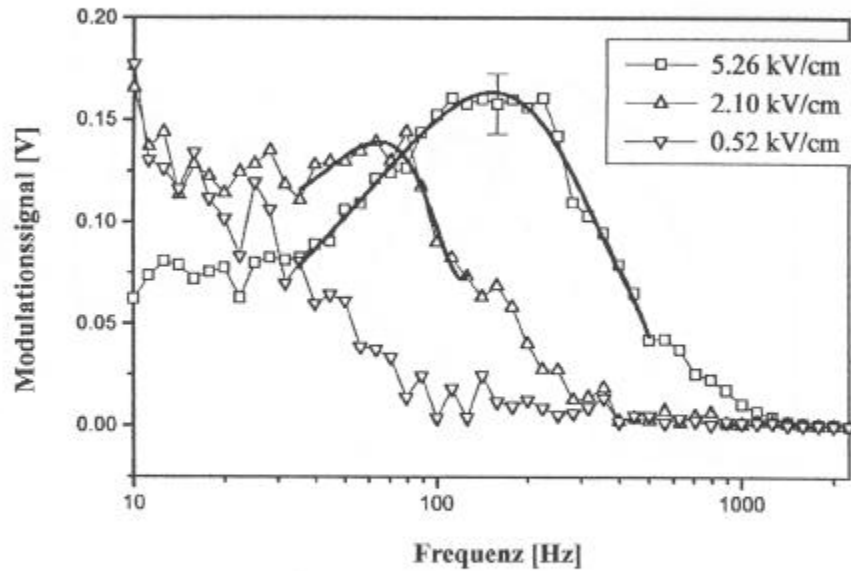


Abbildung 7.7: Feldstärkeabhängigkeit der dichroitischen Differenz der Vierer-Streck-Schwingungsbande der Phenylringe in ZLI 4237-100 bei  $1608 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb der SmA-Phase bei  $T - T_{AC} = 7 \text{ K}$ . Die spektrale Auflösung ist  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Es wurde im linearen elektrischen Feld gemessen. Die Filmdicke ist  $0.56 \mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade aufgenommen. Die fettgedruckten Linien sind auf Seite 71 erklärt.

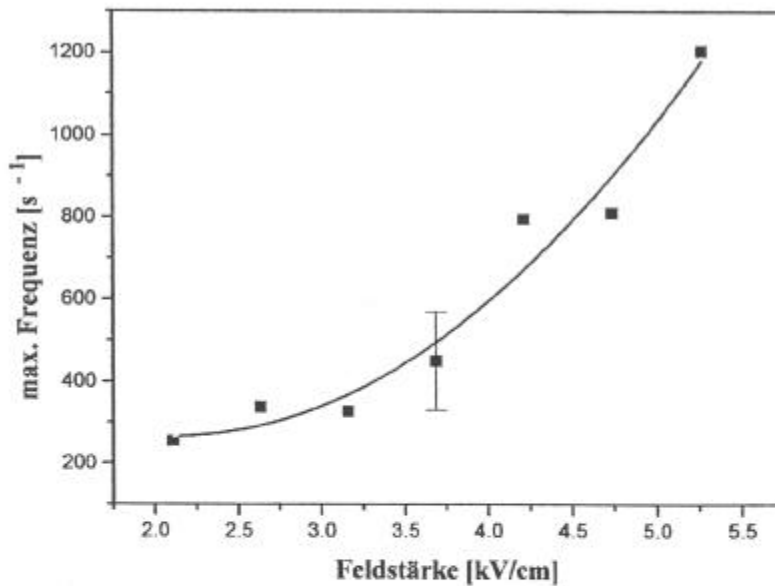


Abbildung 7.8: Feldstärkeabhängigkeit der Lage des Maximums aus Abbildung 7.7. Es wurde eine quadratische Feldstärkeabhängigkeit gefunden.

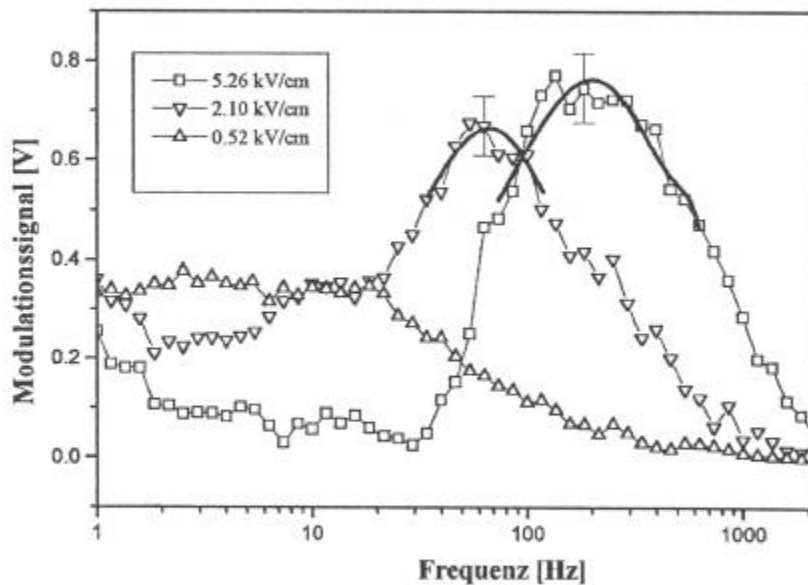


Abbildung 7.9: Feldstärkeabhängigkeit der optischen Modulation von ZLI 4237-100 im VIS innerhalb der SmA-Phase bei  $T - T_{AC} = 7K$ . Es wurde im linearen elektrischen Feld gemessen. Die Filmdicke ist  $0.39 \mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade aufgenommen. Die fettgedruckten Linien sind auf Seite 71 erklärt.

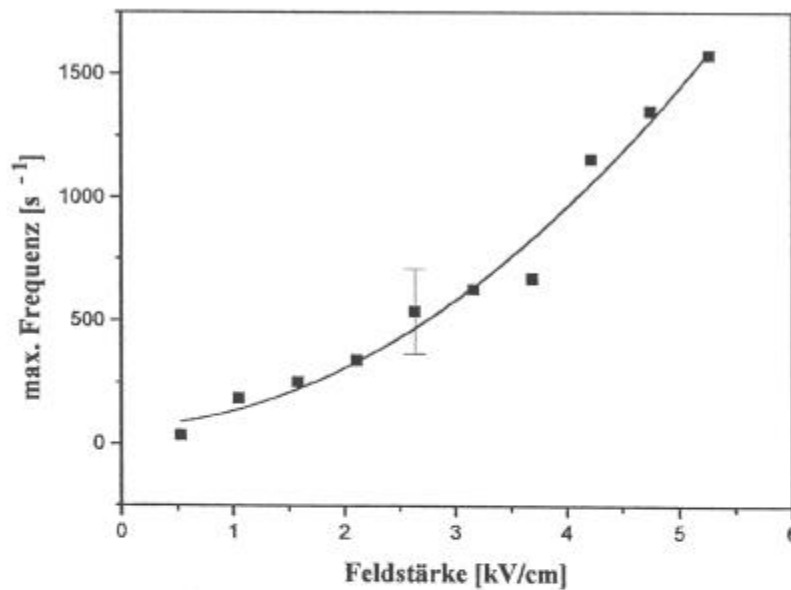


Abbildung 7.10: Feldstärkeabhängigkeit der Lage des Maximums aus Abbildung 7.9. Es wurde eine quadratische Feldstärkeabhängigkeit gefunden.

In der in Abbildung 7.7 gezeigten Messung für die Feldstärkeabhängigkeit der dichroitischen Differenz in der SmA-Phase sieht man ein unerwartetes Verhalten. Man erkennt aus den Abbildungen 7.7 und 7.9 ein Maximum in der Frequenzabhängigkeit der dichroitischen Differenz bzw. der optischen Modulation analog zur SmC\*-Phase. Jedoch findet man eine quadratische Abhängigkeit der Frequenzlage des Maximums der dichroitischen Differenz bzw. der optischen Modulation von der angelegten Feldstärke (Abb.: 7.8 und 7.10).

Es wurden im sichtbaren Spektralbereich in linearen elektrischen Feldern auch Experimente mit einem erweiterten dynamischen Bereich (bis  $10^6$  Hz) mittels eines Hochfrequenz-Lock-In (SR844, Stanford Research) durchgeführt. Es wurde oberhalb 5 kHz kein Reorientierungsprozess in der SmA-Phase gefunden. Das separierte Auftreten der Soft-mode und das kritische Verhalten am Phasenübergang SmA/SmC\* konnte im optischen Experiment nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Verhalten in oberflächenstabilisierten Zellen wurde in optischen Experimenten von der Chalmers-Gruppe veröffentlicht (siehe Seite 89 ff. in [20]).

### Diskussion

Zur Erklärung des gemessenen Signals und der gefundenen Feldstärkeabhängigkeit ist es sinnvoll, eine Superposition des elektroklinen Effekts und des ferroelektrischen Schaltens anzunehmen. In Experimenten der Chalmers-Gruppe (siehe Seite 89 ff. in [20] und Kapitel 2.5.2) wurde bei optischen Untersuchungen in oberflächenstabilisierten Zellen gezeigt, daß erst bei Temperaturen von 20 K oberhalb des Phaseüberganges SmC\*/SmA eine reine elektrokline Antwort des Systems beobachtet werden konnte. Im Inneren des Films können wir beim Anlegen eines elektrischen Feldes einen induzierten Tilt, wie in Kapitel 2.5.2, diskutiert erwarten. Dieser Tilt ist nach Gleichung 2.44 mit einer Polarisation verbunden:

$$P = s\Theta = \frac{s^2 E}{\alpha_L(T - T_C)} \quad (7.2)$$

Wenn wir nun annehmen, daß das elektrische Feld eine Art ferroelektrische Phase innerhalb der SmA-Phase induziert [20] und man dieses in die

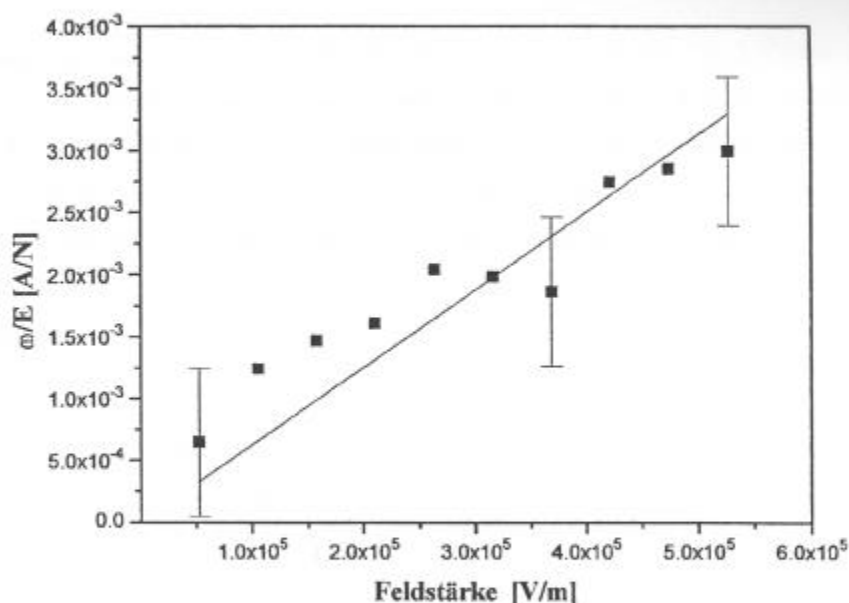


Abbildung 7.11: Berechnung des Verhältnisses  $\omega/E$  in der SmA-Phase bei  $T - T_{AC} = 7K$ . Das Verhältnis beträgt in der SmC\*-Phase  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ A/N}$  und läßt sich bei dieser Temperatur ( $T - T_{AC} = -6K$ ) auf einen Tiltwinkel von  $\Theta \sim 10^\circ$  zurückrechnen. Aus Analogien in der Signalstärke und der Lage der Maximumfrequenz der SmA-Messungen zu den Messungen in SmC\* kann auch hier für die maximale Feldstärke ein induzierter Tilt-Winkel von  $\Theta \sim 10^\circ$  angegeben werden.

Reorientierungsgleichung 3.9 unter Vernachlässigung des dielektrischen Terms einsetzt erhält man für die charakteristische Reorientierungsfrequenz den Ausdruck:

$$\omega = \frac{s^2 E^2}{\gamma \alpha_L (T - T_C)} \quad (7.3)$$

Dieser Ausdruck zeigt genau die von uns bestimmte quadratische Feldstärkeabhängigkeit. Zur Überprüfung der Messungen des IR-Dichroismus wurde auch hier mit dem Aufbau nach Abbildung 7.4 die Untersuchung im VIS-Bereich wiederholt. Dabei wurde auch die Polarisatorstellung variiert. Eine Drehung beider Polarisatoren um  $90^\circ$ , d.h. von der  $0^\circ$ - $90^\circ$  Konfiguration auf die  $90^\circ$ - $0^\circ$  Konfiguration, lieferte das gleiche Meßergebnis. Aus Abbildung 7.8 und 7.10 ist ersichtlich, daß eine quadratische Feldstärkeabhängigkeit vorliegt.

Zur Quantifizierung der in der SmA-Phase gefundenen Abhängigkeit ist eine

Abschätzung des induzierten Tilt-Winkels nützlich. In der SmA-Phase sind uns jedoch nicht alle Parameter bekannt, welche zu einer exakten Berechnung notwendig sind. Deshalb möchte ich eine Abschätzung unter Verwendung von bekannten Daten aus der SmC\*-Phase durchführen. Betrachtet man die Formel 7.1 für die charakteristische Reorientationsfrequenz der Goldstone-mode in der SmC\*-Phase und dividiert diese durch die Feldstärke erhält man eine temperaturabhängige Konstante:

$$\frac{\omega}{E} = \frac{P}{\gamma} \quad (7.4)$$

Für die Temperatur  $T - T_{AC} = -6K$  hat diese die Größe  $1.8 \cdot 10^{-3}$  A/N. Das entspricht einem Tilt-Winkel in der SmC\*-Phase von  $\Theta \sim 10^\circ$ . In der SmA-Phase läßt sich ein analoger Ausdruck finden:

$$\frac{\omega}{E} = \frac{s\Theta}{\gamma} \quad (7.5)$$

Auf Grund der Feldstärkeabhängigkeit von  $\Theta$  ist dieser Ausdruck keine Konstante mehr sondern linear abhängig von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Man sieht in Abbildung 7.11, daß die Größe  $\omega/E$  in der SmA-Phase die gleiche Größenordnung hat wie in der SmC\*-Phase. Aus der Analogie in der Signalstärke und der Lage der Maximumfrequenz der Messungen in der SmC\*-Phase bei  $T - T_{AC} = -6K$  zu den Messungen in der SmA-Phase kann hier ein maximaler induzierter Tilt-Winkel der Größenordnung  $\Theta \sim 10^\circ$  angenommen werden. Er liegt damit in einem Größenordnungsbereich, der für ferroelektrische Flüssigkristalle üblich ist [20].

### 7.3 Reorientierung in rotierenden elektrischen Feldern

An einem  $0.52 \mu\text{m}$ -Film aus ZLI 4237-100 wurde bei einer Temperatur von  $T - T_{AC} = -6K$  die Feldstärkeabhängigkeit der optischen Modulation im sichtbaren Spektralbereich nach Gleichung 3.22 untersucht. Wir finden bei niederen Frequenzen ein konstantes Signal, das bei einer feldstärkeabhängigen kritischen Frequenz beginnt stark abzufallen. Die qualitative Kurvenform entspricht den theoretischen Vorhersagen aus Kapitel 3.2. Eine nähere Betrachtung des



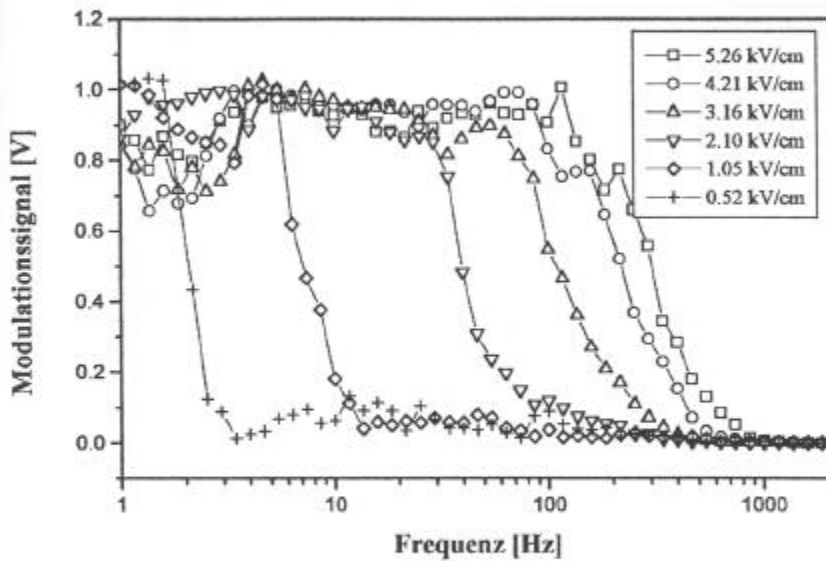


Abbildung 7.12: Feldstärkeabhängigkeit von ZLI 4237-100 im VIS innerhalb der  $SmC^*$ -Phase bei  $T - T_{AC} = -6K$ . Es wurde in rotierendem elektrischen Feld auf der 2. Harmonischen gemessen. Filmdicke  $0.52 \mu m$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade aufgenommen.

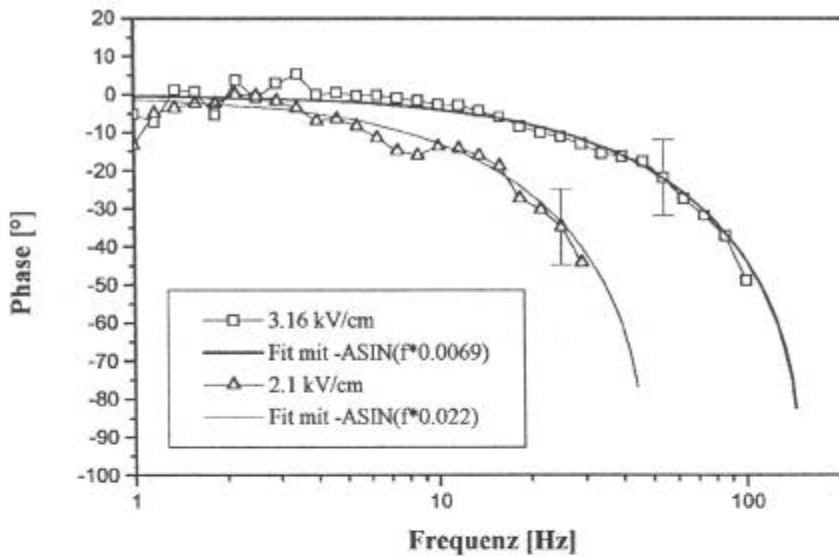


Abbildung 7.13: Anpassung des Phasensignals nach Gleichung 3.20 an zwei Kurven aus Abbildung 7.12. Die Kurve für  $3.16 \text{ kV/cm}$  wurden mit  $\tau = 6.9 \times 10^{-3} s$  und die Kurve für  $2.1 \text{ kV/cm}$  mit  $\tau = 2.2 \times 10^{-2} s$  angepaßt.



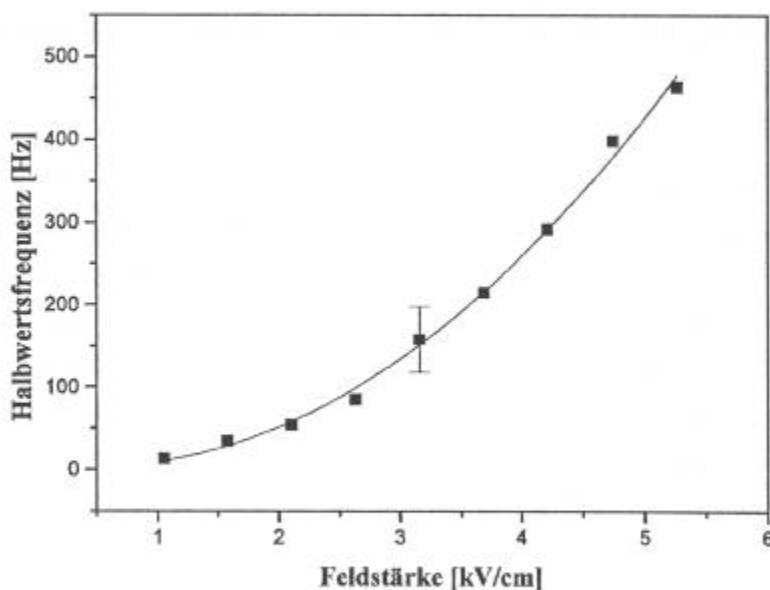


Abbildung 7.14: Feldstärkeabhängigkeit der Halbwertsfrequenz aus Abbildung 7.12. Entgegen der Theorie wurde eine quadratische Feldstärkeabhängigkeit gefunden.

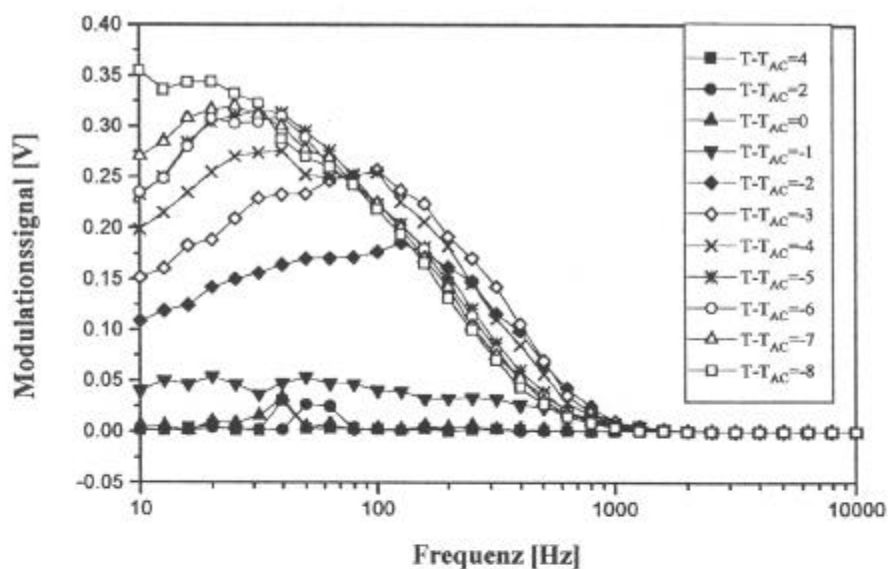


Abbildung 7.15: Frequenzabhängigkeit der dichroitischen Differenz der Vierer-Streck-Schwingungsbande der Phenylringe von FLC3 bei  $1602 \text{ cm}^{-1}$  für Temperaturen unter- und oberhalb von  $T_{AC}$ . Die spektrale Auflösung ist  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Die Feldstärke beträgt  $1.6 \text{ kV/cm}$  bei rotierendem elektrischen Feld. Die Filmdicke ist  $4.2 \text{ }\mu\text{m}$ . Es wurden 15 Punkte pro Dekade gemessen.

Phasensignals zeigt, das sich die Werte mit der Gleichung 3.20 aus Kapitel 3.2

$$\alpha_{lag} = \arcsin \omega \tau \quad (7.6)$$

anpassen lassen (siehe Abb. 7.13). Der dabei benutzte Fitparameter  $\tau$  gibt dabei den Übergang vom synchronen Regime zum asynchronen Regime an (vgl. Kapitel 3.2). Im asynchronen Regime existiert keine feste Beziehung der Phase zum angelegten elektrischen Feld mehr, deshalb sind diese Werte in Abbildung 7.13 nicht mehr dargestellt. Der Parameter läßt sich auch aus den Betragssignalkurven ermitteln, in dem man die Frequenz für den Abfall auf die halbe Signalintensität (Halbwertsfrequenz) ermittelt. Die auf diese Weise ermittelten Relaxationszeiten stimmen gut mit den Zeiten, die aus der Anpassung des Phasensignals gewonnen wurden, überein. Die Halbwertsfrequenz in Abhängigkeit von der Feldstärke ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Die Abhängigkeit ist jedoch nicht wie erwartet linear sondern quadratisch. Eine Ursache dafür könnte die Vernachlässigung des dielektrischen und des elastischen Terms in der Theorie von Kilian [81] sein. Diese Diskrepanz zu den theoretischen Vorhersagen wurde auch von Hauck [83] gefunden.

Es wurden ebenfalls temperaturabhängige IR-Untersuchungen in rotierenden Feldern durchgeführt. An der Substanz FLC3 und an ZLI 4237-100 trat dabei im IR-Bereich ein Maximum auf, wie in linearen elektrischen Feldern, das im VIS-Bereich nicht gefunden wurde. Die Ursache dafür liegt in der Größe des IR-Meßflecks der mit  $200 \mu\text{m}$  größer ist als der Bereich zwischen den Elektroden ( $50 \mu\text{m}$ ), in welchem der elektrische Feldvektor wirklich rotiert. Der Meßfleck im sichtbaren Spektralbereich ist mit  $40 \mu\text{m}$  kleiner und daher lassen sich nur hier Aussagen über rotierende elektrische Felder machen. Tritt im VIS-Bereich ein Maximum in rotierenden Feldern auf ist dies ein Zeichen für eine nicht optimale Justage.

## Kapitel 8

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die Reorientierungsdynamik freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme mit IR-Modulationsmethoden zu untersuchen. Diese Filme geben dem Experimentator die Möglichkeit, den Einfluß der Flüssigkristall-Luft-Grenzfläche auf das Reorientierungsverhalten zu beobachten. Dazu wurden Untersuchungen mittels IR-Modulationsspektroskopie und in Transmission im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein IR-Spektrometer aufgebaut, das es ermöglicht, sowohl statische als auch dynamische IR-Untersuchungen durchzuführen. Gleichzeitig läßt sich die Filmdicke an der gleichen Stelle bestimmen, an der die dynamischen Untersuchungen durchgeführt werden. Durch einige Modifikationen erlaubt das Spektrometer die Ausführung von Transmissionsmessungen im VIS-Bereich. Alle Funktionen dieses Spektrometers sind computergesteuert und automatisiert.

Es wurde ein thermostatisierter Probenhalter entwickelt, der es gestattet, lineare oder rotierende elektrische Felder an die freitragenden Filme anzulegen, ohne daß die Elektroden im galvanischen Kontakt zum Film stehen. Dadurch können Effekte wie Ladungsträgerinjektion oder elektrochemische Zersetzung vermieden werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit umfassen einerseits die Analyse der an der kollektiven Dynamik beteiligten Molekülgruppen, andererseits den Nachweis des Reorientierungsverhaltens in freitragenden Filmen.

---

Mit Hilfe der IR-Modulationsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß in der ferroelektrischen SmC\*-Phase die verschiedenen Molekülteile unterschiedlich mit dem angelegten äußeren elektrischen Feld wechselwirken. Der steife Teil des Mesogens zeigt eine stark korrelierte Bewegung mit dem elektrischen Feld. Die Bewegungen der Alkylketten haben keine Korrelation zum angelegten elektrischen Feld. Diese Korrelation findet ihren Ausdruck in einem dynamischen linearen IR-Dichroismus der Banden, die von Schwingungen im steifen Teil des Mesogens hervorgerufen werden. Das ausschließliche Auftreten positiver Korrelationspeaks im synchronen Teil der 2D-IR-Autokorrelationsanalyse nach Noda [92-94] zeigt, daß sich der steife Teil des Moleküls synchron, also in Phase mit dem angelegten elektrischen Feld umorientiert. Außerdem folgt daraus, daß die Übergangsdipolmomente im steifen Teil des Mesogens im Mittel parallel orientiert sind, bzw. eine starke Komponente entlang der Moleküllängsachse haben.

Es wurde ein schwacher Dichroismus der Bande der (C=O)-Streck-Schwingung der Ester-Gruppe in der Nähe des chiralen Zentrums des Moleküls der Substanz FLC3 gefunden. Dies ist ein Hinweis auf eine anisotrope Librationsbewegung dieser Ester-Gruppe in der SmC\*-Phase. Dieses Ergebnis fügt sich in das Bild zur Entstehung der Ferroelektrizität in der SmC\*-Phase [18] ein, das experimentell durch dielektrische Messungen von Schönfeld und Kremer [19,44],  $C^{13}$  NMR-Untersuchungen von Yoshizawa [95,96] und IR-Untersuchungen von Takezoe [97] bestätigt wurde. In den statischen IR-Spektren der SmA-Phase der Mischung ZLI 4237-100 in freitragender Geometrie wurden Banden gefunden, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse ist. Dieses ist ein Hinweis auf getiltete Randschichten wie bei Bahr und Demikhov [60-64].

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens freitragender FLC-Filme wurde die optische Antwort als dichroitische Differenz im IR und optische Modulation im sichtbaren Spektralbereich bezüglich ihrer Frequenz-, Temperatur-, Dicken- und elektrischen Feldstärkeabhängigkeit gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit den in Literatur vorgeschlagenen Theorien [68,78,81] verglichen. Es kann gezeigt werden, daß in freitragenden Filmen die Goldstone-mode ohne die in oberflächenstabilisierten Zellen auftretenden elastischen Kräfte und Randankopplungseffekte beobachtet werden kann. Freitragende Filme

ferroelektrischer Flüssigkristalle stellen somit ein ideales Modellsystem für dynamische Untersuchungen dar.

Die dynamischen Untersuchungen in der ferroelektrischen SmC\*-Phase zum Reorientierungsverhalten einzelner Molekülgruppen mittels des linearen IR-Dichroismus der Absorptionsbanden und Kontrollmessungen der optischen Modulation im sichtbaren Spektralbereich lassen sich in linearen Feldern konsistent mit Hilfe des Modells von Stannarius [78] auf Grundlage der Goldstone-mode Reorientierung beschreiben. Es wurde im Signal als Funktion der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes ein Maximum der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) gefunden. Die Frequenzposition dieses Maximums zeigte eine charakteristische lineare Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke. Das in der Literatur vorgestellte inhomogene Reorientierungsmodell "Kink switching" von Demikhov, Pikin und Pikina [68] kann nicht die von mir gefundenen experimentellen Ergebnisse erklären. Das Modell "Kink switching" von Demikhov sagt im Gegensatz zum Modell von Stannarius [78] und den experimentellen Ergebnissen keinerlei Abhängigkeit der Frequenz des Maximums von der Feldstärke voraus. Es gilt streng nur für Substanzen mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten.

Im Experiment wurde eine Dickenabhängigkeit der Frequenzposition des Maximums des optischen Signals gefunden, die keine systematische Beziehung zwischen der Filmdicke und der Frequenzposition des Maximums der optischen Modulation in Abhängigkeit von der Temperatur widerspiegelt. Dieses kann nicht mit einer Änderung der Filmdicke durch Materialeintrag oder Materialverlust in Wechselwirkung mit dem Meniskus als Ursache erklärt werden, da sich die Filmdicke im Experiment in Abhängigkeit von der Temperatur nicht ändert. Eine mögliche Erklärung kann der Einfluß auf die elastische Energie des Systems durch den Meniskus am Rand sein. Bei Experimenten von C. Langer [88] wurde beobachtet, daß die Bildung von Disklinationslinien auf Grund der elastischen Kräfte im System auch von der Größe des Meniskus abhängt. Ein ähnlich unsystematisches Verhalten der Frequenzlage des Maximums wurde von Demikhov [68] veröffentlicht.

In der SmA-Phase der Mischung ZLI 4237-100 wurde ein Verhalten gefunden, das sich mit einer Überlagerung eines elektroklinen Schaltprozesses (Soft-mode)

---

nd eines ferroelektrischen Schaltprozesses (Goldstone-mode) erklären läßt (siehe Seite 89ff in [20]). Es wurde in der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) als Funktion der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes ein Maximum analog zur SmC\*-Phase gefunden. Die Feldstärkeabhängigkeit der Frequenzposition dieses Maximums ist quadratisch und entspricht damit den theoretischen Erwartungen für die Überlagerung von Soft-mode und Goldstone-mode. Der induzierte Tiltwinkel läßt sich im Rahmen dieser Vorstellung auf  $\Theta \sim 10^\circ$  abschätzen.

In rotierenden elektrischen Feldern konnten aufgrund von Beugungslimitierungen im IR-Bereich nur im sichtbaren Spektralbereich interpretierbare Messungen ausgeführt werden. Die in der SmC\*-Phase gefundene Kurvenform der optischen Modulation in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten äußeren elektrischen Feldes läßt sich mit dem Modell von Kilian [81] erklären. Eine Analyse der Feldstärkeabhängigkeit der Reorientierung in rotierenden Feldern zeigte eine Diskrepanz zu den Vorhersagen von Kilian [81]: Statt einer linearen Abhängigkeit wurde eine nahezu quadratische gefunden. Eine solche Abweichung wurde auch von Lauck [83] veröffentlicht. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Vernachlässigung des dielektrischen Terms in der Theorie.

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, Monatshefte Chemie **9**, 421 (1888).
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem. **4**, 462 (1889).
- [3] G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
- [4] D. Vorländer, Z. Phys. Chem. **105**, 211 (1923).
- [5] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals, Second Edition*, Cambridge University Press, 1992.
- [6] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Press, 1993.
- [7] H. Sackmann und D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 239 (1973).
- [8] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München, 1968.
- [9] K. Kreher, *Festkörperphysik*, Wissenschaftliche Taschenbücher, Akademie Verlag, Berlin, 1973.
- [10] J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475 (1921).
- [11] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzlecki, P. J. Keller, J. Phys. Lett. **36**, L69 (1975).
- [12] S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **152**, 503 (1987).
- [13] N. A. Clark und S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. **36**, 899 (1980).

- [4] J. R. Lalanne, J. Buchert, C. Destrade, H. T. Nguyen, J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **62**, 3046 (1989).
- [5] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, S. A. Pikin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **158A**, 43 (1988).
- [6] R. Nozaki, T. K. Bose, J. Thoen, Ferroelectrics **121**, 1 (1991).
- [7] W. Otowski, R. Nozaki, T. K. Bose, Liquid Crystals **14**, 1047 (1993).
- [8] M. A. Osipov, R. Meister und H. Stegemeyer, Liquid Crystals **16**, 173 (1994).
- [9] A. Schönfeld, Dissertation, MPI-P Mainz (1994).
- [20] J. W. Goodby *et al.*, *Ferroelectric Liquid Crystals, Principles, Properties and Applications*, in *Ferroelectricity and Related Phenomena Volume 7*, Gordon and Breach, Philadelphia, 1991.
- [21] R. Blinc, B. Žekš, Phys. Rev. A **18**, 740 (1978).
- [22] S. A. Pikin, V. L. Indenboom, Uspekhi Fiz. Nauk. **125**, 251 (1978).
- [23] R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **22**, 918 (1969).
- [24] I. Dahl, S. T. Lagerwall, Ferroelectrics **58**, 215 (1984).
- [25] S. T. Lagerwall, I. Dahl, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **114**, 151 (1984).
- [26] S. Dumrongrattana, C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **56**, 464 (1986).
- [27] P. Martinot-Lagarde, R. Duke, G. Durand, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **75**, 249 (1981).
- [28] R. Blinc, B. Žekš, J. Muševic, A. Levstik, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **114**, 189 (1984).
- [29] B. Žekš, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **114**, 259 (1984).
- [30] A. Buka, K. Siemensmeyer und H. Stegemeyer, Liquid Crystals **6**, 701 (1989).
- [31] T. Carlsson, B. Žekš, A. Levstik, C. Filipič, I. Levstik R. Blinc, Phys. Rev. A **36**, 1484 (1987).



- 
- [32] R. Meister und H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1242 (1993).
- [33] N. Klöpper, Diplomarbeit, Universität Leipzig (1994).
- [34] M. Grigutsch, N. Klöpper, H. Schmiedel und R. Stannarius, Phys. Rev. E. **49**, 5452 (1994).
- [35] M. Grigutsch, N. Klöpper, H. Schmiedel und R. Stannarius, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **261**, 283 (1995).
- [36] H. Richter, N. Klöpper, A. Hertrich und A. Buka, Europhys. Lett. **30**, 37 (1995).
- [37] G. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933).
- [38] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
- [39] S. Garoff und R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **38**, 848 (1977).
- [40] A. Schönfeld, F. Kremer, S. U. Vallerien, H. Poths, R. Zentel, Ferroelectrics **121**, 69 (1991).
- [41] F. Kremer, A. Schönfeld, A. Hofmann, N. Schwenk, Ferroelectrics **121**, 13 (1991).
- [42] F. Kremer, A. Schönfeld, A. Hofmann, R. Zentel, H. Poths, Polym. Adv. Tech. **3**, 249 (1992).
- [43] A. Schönfeld, F. Kremer, R. Zentel, Liquid Crystals **13**, 403 (1993).
- [44] A. Schönfeld und F. Kremer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1237 (1993).
- [45] C. Young, R. Pindak, N. A. Clark und R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **40**, 773 (1978).
- [46] R. Pindak, C. Young, N. A. Clark und R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **45**, 1193 (1980).
- [47] C. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark, und R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **42**, 1220 (1979).
- [48] P. Pieranski *et al.*, Physica A **194**, 364 (1993).
-

- [49] E. B. Sirota *et al.*, Phys. Rev. A **36**, 2890 (1987).
- [50] R. Geer, T. Stoebe und C. C. Huang, Phys. Rev. E **48**, 408 (1993).
- [51] T. Stoebe, R. Geer, C. C. Huang und J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **69**, 2090 (1992).
- [52] I. Kraus, P. Pieranski, E. I. Demikhov, H. Stegemeyer und J. W. Goodby, Phys. Rev. E **48**, 1916 (1993).
- [53] C. Cramer und R. Stannarius, erscheint in Liquid Crystals(1997).
- [54] J. Geminard, R. Holyst und P. Oswald, Phys. Rev. Lett. **78**, 1924 (1997).
- [55] K. Miyachi *et al.*, Phys. Rev. E **52**, R2153 (1995).
- [56] J. McLennan, Europhys. Lett. **13**, 1435, (1990).
- [57] W. S. Lo, R. A. Pelcovits, R. Pindak und G. Srajer, Phys. Rev. A. **42**, 3630 (1990).
- [58] P. E. Cladis, P. L. Finn und H. R. Brand, Phys. Rev. A. **42**, 3630, (1990).
- [59] D. R. Link, J. E. Maclennan und N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. **77** 2237 (1996).
- [60] Ch. Bahr und D. Fliegner, Phys. Rev. A **46**, 7657 (1992).
- [61] E. I. Demikhov, U. Hoffmann und H. Stegemeyer, J. de Phys. II **4**, 1865 (1994).
- [62] Ch. Bahr, Int. J. Mod. Phys. B **8**, 3051, (1994).
- [63] R. Lucht und Ch. Bahr, Phys. Rev. Lett. **78**, 3487, (1997).
- [64] E. Hoffmann und H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 1250 (1996).
- [65] N. Klöpper, F. Kremer, T. M. Fischer, J. de Physique II **7**, 57, (1997).
- [66] N. Klöpper, F. Kremer, T. M. Fischer, eingereicht bei J. de Physique II (1997).
- [67] S. W. Morris, J. R. deBruyn und A. D. Mey, Phys. Rev. Lett. **65**, 2378 (1990).

- [68] E. I. Demikhov, S. A. Pikin und E. S. Pikina, Phys. Rev. E **52**, 6250 (1995).
- [69] R. A. Pelcovits und B. I. Halperin, Phys. Rev. B **19**, 4614 (1979).
- [70] S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1991).
- [71] E. I. Demikhov, Europhys. Lett. **25**, 259 (1994).
- [72] E. I. Demikhov und S. A. Pikin, JETP Lett. **61**, 686 (1995).
- [73] E. I. Demikhov *et al.*, Phys. Rev. E **51**, 5954 (1995).
- [74] E. I. Demikhov, S. A. Pikin und E. S. Pikina, J. de Physique II **6**, 753 (1996).
- [75] S. A. Pikin, Mol. Cryst. Liq. Cryst **179**, 201 (1990).
- [76] S. A. Pikin, Ferroelectrics **117**, 197 (1991).
- [77] P. Schiller, G. Pelzl und D. Demus, Liquid Crystals **2**, 21 (1987).
- [78] R. Stannarius, N. Klöpffer, F. Kremer und T. M. Fischer, eingereicht bei Phys. Rev. E (1997).
- [79] S. Uto, H. Ohtsuki, M. Terayama, M. Ozaki, und K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L 158 (1996).
- [80] J. Xue, M. A. Handschy, und N. A. Clark, Ferroelectrics **73**, 305 (1987).
- [81] A. Kilian, H. D. Koswig und A. Sonnet, Mol. Cryst. Liq. Cryst **265**, 321 (1995).
- [82] G. Hauck, H. D. Koswig und C. Selbmann, Liquid Crystals **21**, 847 (1996).
- [83] C. Dascalu, G. Hauck, H. D. Koswig und U. Labes, Liquid Crystals **21**, 733 (1996).
- [84] G. Hauck, H. D. Koswig, Ferroelectrics **122**, 253 (1991).
- [85] G. Hauck, H. D. Koswig und U. Labes, Liquid Crystals **14**, 991 (1993).
- [86] A. Becker und H. Stegemeyer, Liquid Crystals (im Druck), (1997).

- [87] A. Becker und H. Stegemeyer, eingereicht bei Ber. Bunsenges. Phys. Chem., (1997).
- [88] C. Langer, Persönliche Mitteilung, 1997.
- [89] N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1964.
- [90] H. Günzler und H. M. Heise, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [91] I. Noda, *Applied Spectroscopy* **47**, 1329 (1993).
- [92] I. Noda, A. E. Dowrey und C. Marcott, *Applied Spectroscopy* **42**, 203 (1988).
- [93] I. Noda, *Applied Spectroscopy* **44**, 550 (1990).
- [94] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8116 (1989).
- [95] A. Yoshizawa *et al.*, *Jap. Journ. Appl. Phys* **28**, L1988 (1989).
- [96] A. Yoshizawa *et al.*, *Jap. Journ. Appl. Phys* **29**, R1153 (1990).
- [97] K. H. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe und A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **51**, 2166 (1995).
- [98] F. Kremer *et al.*, *Physics Letters A* **146**(5), 273 (1990).
- [99] T. Nakano, T. Yokoyama und H. Toriumi, *Applied Spectroscopy* **47**, 1354 (1993).
- [100] J. K. Vij, A. Kocot, G. Kruk, R. Wrzalik und R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 337 (1993).
- [101] S. V. Shilov, S. Okretic, H. W. Siesler, R. Zentel und T. Öge, *Macromol. Rapid Comm.* **16**, 125 (1995).
- [102] S. V. Shilov, S. Okretic und H. W. Siesler, *Vibrational Spectroscopy* **9**, 57 (1995).

- [103] S. V. Shilov, H. Skupin, F. Kremer, E. Gebhart und R. Zentel, *Liquid Crystals* **22**, 203 (1997).
- [104] M. A. Czarnecki *et al.*, *Applied Spectroscopy* **47**, 1382 (1993).
- [105] B. Jin *et al.*, *Phys. Rev. E* **53**, R4295 (1996).
- [106] A. Kocot, G. Kruk, R. Wrzalik und J. K. Vij, *Liquid Crystals* **12**, 1005 (1992).
- [107] E. Hild, A. Kocot, J. K. Vij und R. Zentel, *Liquid Crystals* **16**, 783 (1994).
- [108] A. Kocot, R. Wrzalik, G. Kruk und J. K. Vij, *Mol. Mat.* **1**, 273 (1992).

## Verwendete Symbole und Bezeichnungen

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\alpha_L$	Temperaturunabhängiger Entwicklungskoeffizient
$\alpha_{lag}$	Phasendifferenz zwischen rotierendem E-Feld und $\phi$
$\beta$	Phasenwinkel
$\gamma$	Viskosität
$\hat{\epsilon}$	dielektrische Reorientierungsfrequenz
$\eta$	Kinkbreite
$\mu$	Flexoelektrischer Koeffizient
$\mu_0, \mu_r$	Permeabilität
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\xi$	Projektion des Direktors auf die Schichtebene (c-Direktor)
$\xi_c$	Kohärenzlänge
$\rho$	Ladungsdichte
$\sigma_{xz}$	Spiegelung an der xz-Ebene
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\tau$	Zeit
$\tau$	Charakteristische Reorientierungszeit
$\phi$	Winkel zwischen E-Feld und spontaner Polarisation
$\nabla$	Nabla-Operator
$\chi$	Suszeptibilität
$\chi(\tau)$	Kreuzkorrelationsfunktion
$\omega_{Goldstone}$	Goldstone-mode Relaxationsfrequenz
$\omega_{crt}$	Maximumfrequenz im Kink-Switching
$\Gamma$	Drehmomente pro Volumen
$\Delta\epsilon$	Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten
$\Delta A$	Dichroitische Differenz

$\Delta\tilde{A}$	Amplitude der dichroitischen Differenz
$\Theta$	Tiltwinkel
$\Lambda$	Lifshitz-Invariante
$\Phi$	Tiltazimuthwinkel
$\Phi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$	Synchrone Korrelationsintensität
$\Psi(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$	Asynchrone Korrelationsintensität
$a_L, b_L, c_L$	Entwicklungskoeffizienten der Landau-Entwicklung
$b_k$	Parameter des Kink-Switching
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$e_c$	Elektrokliner Koeffizient
$f$	linearer Kopplungsterm
$j$	Stromdichte
$k$	Schichtnormale
$\vec{k}$	Wellenvektor
$n$	Brechungsindex
$\bar{n}$	Direktor
$p$	Ganghöhe der Helix (Pitch)
$q$	Wellenvektor $q = 2\pi/p$
$u$	Phasengeschwindigkeit
$s$	Strukturparameter (Polarisation pro radiant Tiltwinkel)
$\bar{z}$	reduzierte Variable
$A$	Absorbance
$B, C, G$	Fitparameter der Hochfrequenzflanke
$\vec{B}$	magnetische Flußdichte
$C$	Piezoelektrischer Koeffizient
$C_2$	Symmetrieoperation (Drehung um kurze Molekülachse)
$D$	Dichroitisches Verhältnis
$\tilde{D}$	dielektrische Verschiebung
$E$	Elektrische Feldstärke
$E_0$	Amplitude der Feldstärke
$F$	Freie Energie
$\vec{H}$	magnetische Feldstärke
$I$	Intensität
$K$	Elastische Konstante in Ein-Konstanten-Näherung

---

$K_{33}$	Elastische Konstante der Verbiegung (Bend-Konstante)
$P$	Polarisation
$R, R_0, R_1$	Abbildungsfunktion
$SmA, SmC, SmC^*$	Bezeichnung smektischer Phasen
$T$	Temperatur
$T_{AC}$	Phasenübergangstemperatur $SmA/SmC^*$
$T_C$	Phasenübergangstemperatur (allgemein)

Vektoren werden durch Pfeile über dem Symbol und komplexe Größen durch einen hochgestellten Stern \* gekennzeichnet.



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Friedrich Kremer, der es mir ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 294 "Moleküle in Wechselwirkung mit Grenzflächen" in seiner Gruppe durchzuführen. Sein stetes Interesse war mir Ansporn diese Arbeit weiterzuführen.

Ich danke Dr. Thomas M. Fischer, der die persönliche Betreuung übernahm und mir ständig für Diskussionen zur Verfügung stand. Für die hervorragende Unterstützung in allen Belangen möchte ich danken.

PD Dr. Ralf Stannarius danke ich für wertvolle Diskussionen und das Modell zur Theorie der Reorientierung freitragender Filme sowie für die Überlassung der Simulationsprogramme.

Herrn Prof. Dr. Herbert Schmiedel möchte ich für Diskussionen und Hinweise bei der Erstellung dieser Arbeit danken.

Ich danke den Mitarbeitern des Optiklabors 429, Annett Fahrwald, Carsten Lautz, Cathrin Thieme und Stefan Wurlitzer sowie der Klimaanlage, die durch ihr gutes Klima und ihre Rücksichtnahme wesentlich zum Gelingen der Experimente beigetragen haben.

Für die hervorragende Unterstützung in technischen Fragen, insbesondere beim Bau des Probenhalters möchte ich Viktor Skokow danken.

Dr. Ulrich Kirst, Dr. Martin Arndt und Walter Lehmann danke ich für Gespräche, Tips und Aspirin.

Für die Unterstützung in Fragen der Chemie und der Dynamik danke ich Dr. Herbert Groothues.

Ich möchte meinen Eltern danken, die mich in jeder Hinsicht unterstützt und bestärkt haben.

## Publikationen und Vorträge

1. M. Grigutsch, N. Klöpper, H. Schmiedel und R. Stannarius, "Transient Structures in the Twist Freedericksz Transition of Low Molecular Weight Nematic Liquid Crystals", *Phys. Rev. E*, **49**, 5452 (1994).
2. M. Grigutsch, N. Klöpper, H. Schmiedel und R. Stannarius, "Transient Patterns in the Magnetic Reorientation of Low Molecular Weight Nematic Liquid Crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **261**, 283 (1995).
3. H. Richter, N. Klöpper, A. Hertrich und A. Buka, "Electroconvection in a Homeotropic Nematic under the Influence of a Magnetic Field", *Europhys. Lett.*, **30**, 37 (1995).
4. N. Klöpper, F. Kremer und T. M. Fischer, "IR-Modulation Spectroscopy on the Collective Dynamics of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystalline Films", *J. de Physique II*, **7**, 57 (1997).
5. R. Stannarius, N. Klöpper, F. Kremer und T. M. Fischer, "Comment on: Kink Switching in Ferroelectric Free-Standing Films with High Spontaneous Polarization", eingereicht bei *Phys. Rev. E*, 1997.
6. A. Fahrwald, N. Klöpper, S. Ito, F. Kremer und T. M. Fischer, "Dynamical Director Profile Analysis of Ferroelectric Liquid Crystals using Modulated Wave Guide Spectroscopy", eingereicht bei *Liquid Crystals*, 1997.
7. N. Klöpper, F. Kremer und T. M. Fischer, "Collective Dynamics of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystalline Films: An IR-Study of the Dynamic Dichroism" eingereicht bei *J. de Physique II*, 1997.

### Vorträge

1. "2D-IR-Spectroscopy on the Collective Dynamics of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystalline Films", 25. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 1996.

2. "IR-Modulationspectroscopy on the Collective Dynamics of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystalline Films", Spring Meeting of the Organic Matter Group of the Lorand Eötvös Physical Society, Veszprém, Ungarn, 1996.
3. "2D-IR-Spectroscopy on the Collective Dynamics of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystalline Films", INCOM97, Düsseldorf, 1997.
4. "The reorientation of free-standing FLC-Films studied by 2D-IR-Spectroscopy and optical measurements", Minisymposium freitragende Filme, Paderborn, 1997.

Teile dieser Arbeit wurden auf der Tagung der Dielectrics Society 1996 in Canterbury, dem 4. Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide" in Berlin 1996 und der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1997 als Poster vorgestellt.

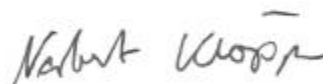
## Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen als die im Schriftenverzeichnis angeführten Quellen benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, als solche kenntlich gemacht.

Ebenfalls sind alle von anderen Personen bereitgestellten Materialien oder erbrachte Dienstleistungen als solche gekennzeichnet.

Die vorgelegte Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland zum Zwecke der Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt. Sie wurde in ihrer Gesamtheit noch nicht veröffentlicht.

Leipzig, 1. September 1997



Norbert Klöpfer

# Lebenslauf

Norbert Klöpper  
Hans-Beimler-Str. 24  
04159 Leipzig

Familienstand: ledig

geboren 30.08.1970 in Leipzig

September 1977 - Juli 1987 Allgemeinbildende polytechnische Oberschule  
(Grundschule) in Leipzig

September 1987 - Juli 1989 Erweiterte Oberschule  
(Gymnasium) in Leipzig

September 1989 - September 1994 Physikstudium  
an der Universität Leipzig  
Diplomthema: "Magnetisch und elektrisch induziert  
Strukturbildung in niedermolekularen nematischen  
Flüssigkristallen"

Februar 1994 - Juli 1994 Auslandssemester  
an der Lorand-Eötvös-Universität  
und dem Institut für Festkörperphysik  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften  
in Budapest, Ungarn

seit Oktober 1994 Promotion  
an der Universität Leipzig

---

**Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse  
zur Dissertation**

**”Untersuchungen zum dynamischen Verhalten frei-  
tragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme  
mittels IR-Modulationsspektroskopie”**

eingereicht von  
**Dipl.-Phys. Norbert Klöpper**

angefertigt an der  
**Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig**

**September 1997**

---

Das dynamische Verhalten flüssigkristalliner Substanzen (*Liquid Crystals, LC*) [1] steht seit mehreren Jahrzehnten, insbesondere seit der Verbreitung von Flüssigkristalldisplays, im Mittelpunkt der Untersuchungen in der Flüssigkristallphysik. Die Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle (*FLC*) durch Meyer [2] und deren Anwendung als schnelles Anzeigelement [3] brachte diese Substanzklasse in den Brennpunkt der Grundlagenforschung.

Diese Untersuchungen waren lange auf Flüssigkristalle in oberflächenstabilisierten Zellen beschränkt, die mit einer großen Bandbreite von Methoden (NMR = Nuclear Magnetic Resonance, Dielektrische Spektroskopie, Optische und IR-Spektroskopie) charakterisiert wurden. In oberflächenstabilisierten Zellen werden die dynamischen Eigenschaften der Reorientierung und die statischen Eigenschaften des Systems durch die externen Grenzflächen stark beeinflusst. Um diese Wechselwirkungen zu umgehen, wurde das Konzept der freitragenden Flüssigkristallfilme entwickelt [4]. Die Untersuchungen an diesen Systemen betrafen im wesentlichen statische Eigenschaften [5-7]. Es gibt hingegen nur wenige dynamische Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten solcher freitragender

---

**Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse  
zur Dissertation**

**”Untersuchungen zum dynamischen Verhalten frei-  
tragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme  
mittels IR-Modulationsspektroskopie”**

eingereicht von  
**Dipl.-Phys. Norbert Klöpper**

angefertigt an der  
**Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig**

**September 1997**

---

Das dynamische Verhalten flüssigkristalliner Substanzen (*Liquid Crystals, LC*) [1] steht seit mehreren Jahrzehnten, insbesondere seit der Verbreitung von Flüssigkristalldisplays, im Mittelpunkt der Untersuchungen in der Flüssigkristallphysik. Die Entdeckung der ferroelektrischen Flüssigkristalle (*FLC*) durch Meyer [2] und deren Anwendung als schnelles Anzeigelement [3] brachte diese Substanzklasse in den Brennpunkt der Grundlagenforschung.

Diese Untersuchungen waren lange auf Flüssigkristalle in oberflächenstabilisierten Zellen beschränkt, die mit einer großen Bandbreite von Methoden (NMR = Nuclear Magnetic Resonance, Dielektrische Spektroskopie, Optische und IR-Spektroskopie) charakterisiert wurden. In oberflächenstabilisierten Zellen werden die dynamischen Eigenschaften der Reorientierung und die statischen Eigenschaften des Systems durch die externen Grenzflächen stark beeinflusst. Um diese Wechselwirkungen zu umgehen, wurde das Konzept der freitragenden Flüssigkristallfilme entwickelt [4]. Die Untersuchungen an diesen Systemen betrafen im wesentlichen statische Eigenschaften [5-7]. Es gibt hingegen nur wenige dynamische Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten solcher freitragender

---

Filme in äußeren Feldern, insbesondere Filme aus ferroelektrischen Flüssigkristallen, [8-13].

In den letzten Jahren hat sich in der IR-Spektroskopie mit der Etablierung der 2D-IR-Technik [14] zur zeitaufgelösten Messung von Orientierungsprozessen in verschiedensten Systemen ein breites Anwendungsspektrum ergeben. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, die Wirkung makroskopischer Reorientierungsprozesse auf die mikroskopische (inter- und intramolekulare) Dynamik zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels IR-Modulationstechniken, einerseits die Reorientierungsdynamik freitragender ferroelektrischer Flüssigkristallfilme zu untersuchen und andererseits Aussagen zur Umorientierung einzelner Molekülgruppen zu gewinnen. Dazu wurden Transmissionsuntersuchungen mittels IR-Modulationsspektroskopie und im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende apparative Konzepte realisiert:

- i. Es wurde ein IR-Spektrometer [8] aufgebaut, das es ermöglicht, sowohl statische als auch dynamische Messungen durchzuführen. Gleichzeitig läßt sich die Filmdicke an der Stelle, an der die dynamischen Untersuchungen durchgeführt werden, bestimmen. Durch einige, leicht durchführbare Modifikationen gestattet das Spektrometer auch die Ausführung von Transmissionsmessungen im VIS-Bereich. Alle Funktionen dieses Spektrometers sind computergesteuert und automatisiert.
- ii. Für die Experimente wurde ein thermostatischer Probenhalter [8] entwickelt, der es gestattet, lineare<sup>1</sup> oder rotierende elektrische Felder an die freitragenden Filme anzulegen, ohne daß die Elektroden im galvanischen Kontakt zum Film stehen. Dadurch können Effekte wie Ladungsträgerinjektion oder elektrochemische Zersetzung vermieden werden.

<sup>1</sup>Unter einem linearen elektrischen Feld versteht man im Rahmen dieser Arbeit ein elektrisches Wechselfeld zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden, dessen Feldvektor zwischen diesen umschaltet. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit auch das Verhalten in rotierenden elektrischen Feldern untersucht, d.h. hier ändert der Feldvektor während einer Periode des angelegten Feldes seine Richtung um 360°.



---

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit umfassen einerseits die Analyse der an der kollektiven Dynamik beteiligten Molekülgruppen, andererseits den Nachweis des Reorientierungsverhaltens in freitragenden Filmen.

Mit Hilfe der Anwendung der IR-Modulationsspektroskopie auf ferroelektrische Flüssigkristalle in freitragender Geometrie wurden folgende spektroskopische Ergebnisse erzielt:

- a. Am Beispiel der Substanz FLC3<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß in der ferroelektrischen SmC\*-Phase die verschiedenen Molekülteile unterschiedlich mit dem angelegten äußeren elektrischen Feld wechselwirken [8]. Der steife Teil des Mesogens zeigt eine korrelierte Bewegung mit dem elektrischen Feld<sup>3</sup>, im Gegensatz zu den Alkylketten. Dieses konnte auch durch das Auftreten positiver Korrelationspeaks im synchronen Teil der 2D-IR-Autokorrelationsanalyse nach Noda [14] gezeigt werden. Außerdem folgt aus der Existenz positiver Kreuzkorrelationspeaks, daß die Übergangsdipolmomente im steifen Teil des Mesogens im Mittel parallel orientiert sind, bzw. eine starke Komponente entlang der Moleküllängsachse haben.
- b. Es wurde ein schwacher Dichroismus der Bande der (C=O)-Streck-Schwingung der Ester-Gruppe in der Nähe des chiralen Zentrums des Moleküls der Substanz FLC3 gefunden [8]. Dies ist ein Hinweis auf eine behinderte Librationsbewegung dieser Ester-Gruppe in der SmC\*-Phase. Dieses Ergebnis fügt sich in das Bild zur Entstehung der Ferroelektrizität in der SmC\*-Phase [15] ein, das experimentell durch dielektrische Messungen von Schönfeld und Kremer [16], C<sup>13</sup> NMR-Untersuchungen von Yoshizawa [17,18] und IR-Untersuchungen von Takezoe [19] bestätigt wurde.
- c. In den statischen IR-Spektren der SmA-Phase der Mischung ZLI 4237-100 (Merck)<sup>4</sup> in freitragender Geometrie wurden Banden gefunden, deren Über-

<sup>2</sup>4-(4'-(1-methyl)heptylcarboxylbiphenyl)-3-chloro-4-butyloxybenzoat

<sup>3</sup>Es wurden Frequenzen kleiner als die Goldstone-mode-Relaxationsfrequenz verwendet ( $f=112$  Hz,  $f_{Goldstone}=250$  Hz).

<sup>4</sup>Aus der Zusammensetzung dieser Flüssigkristallmischung ist bekannt, daß sie Biphenyle und Pyrimidin-Gruppen enthält. Eine genauere Zusammensetzung, insbesondere die Lage des chiralen Zentrums, ist nicht bekannt.

---

gangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse ist [9]. Dieses ist ein Hinweis auf getiltete Randschichten wie bei Bahr und Demikhov [5,6].

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens freitragender FLC-Filme wurde die dynamische Antwort als dichroitische Differenz im IR und als optische Modulation im sichtbaren Bereich in ihrer Frequenz-, Temperatur-, Dicken- und elektrischen Feldstärkeabhängigkeit gemessen. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse gefunden:

1. Die dynamischen Untersuchungen in der ferroelektrischen SmC\*-Phase zum Reorientierungsverhalten einzelner Molekülgruppen mittels des linearen IR-Dichroismus der Absorptionsbanden und Kontrollmessungen der optischen Modulation im sichtbaren Spektralbereich lassen sich in linearen Feldern konsistent mit Hilfe des Modells von Stannarius [11] auf Grundlage der Goldstone-mode-Reorientierung beschreiben, das zur Interpretation der in dieser Arbeit gefundenen Messergebnisse entwickelt wurde [9].

Es wurde im Signal als Funktion der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes ein Maximum der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) gefunden. Die Frequenz dieses Maximums zeigt eine charakteristische lineare Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke.

Das in der Literatur vorgestellte inhomogene Reorientierungsmodell "Kink switching" von Demikhov, Pikin und Pikina [10] für freitragende FLC-Filme kann nicht die in dieser Arbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse erklären.

2. In der SmA-Phase der Mischung ZLI 4237-100 wurde ein dynamisches Verhalten in linearen elektrischen Feldern gefunden, welches bisher noch nicht beobachtet wurde [9]. Es wurde in der optischen Antwort (dichroitische Differenz bzw. optische Modulation) als Funktion der Frequenz ein Maximum analog zur SmC\*-Phase gefunden. Die Feldstärkeabhängigkeit der Frequenzposition dieses Maximums ist quadratisch. Zur Erklärung wird in dieser Arbeit ein Modell vorgeschlagen, das auf einer Überlagerung eines elektroklinen Schaltprozesses (Soft-mode) und eines ferroelektrischen Schaltprozesses (Goldstone-mode) beruht (siehe Seite 89ff in [20]). Dieses Modell beschreibt die in dieser Arbeit gefundene quadratische

---

Feldstärkeabhängigkeit der Frequenzposition des Maximums der optischen Antwort. Der induzierte Tiltwinkel läßt sich unter Benutzung dieses theoretischen Ansatzes auf  $\Theta \sim 10^\circ$  abschätzen.

3. Im Rahmen dieser Arbeit sollten theoretische Aussagen von Kilian [12] zur Reorientierung in rotierenden elektrischen Feldern verifiziert werden. In rotierenden elektrischen Feldern können aufgrund von Beugungslimitierungen im IR-Bereich nur im sichtbaren Spektralbereich interpretierbare Messungen ausgeführt werden. Die in der SmC\*-Phase der Substanz ZLI 4237-100 gefundene Kurvenform der optischen Modulation in Abhängigkeit von der Frequenz des äußeren elektrischen Feldes läßt sich mit dem Modell von Kilian [12] beschreiben. Eine Analyse der Feldstärkeabhängigkeit der Grenzfrequenz der Reorientierung in rotierenden Feldern zeigte jedoch eine Diskrepanz zu den Vorhersagen von Kilian [12]: Statt einer linearen Abhängigkeit wurde eine quadratische gefunden. Eine solche Abweichung des Experiments von den theoretischen Vorhersagen wurde auch von Hauck [21] gefunden. Die Ursache könnte in der Vernachlässigung des dielektrischen Terms in der Theorie liegen.

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die IR-Modulationsspektroskopie eine Methode ist, die sowohl Informationen über die molekulare Zuordnung der kollektiven Reorientierungsprozesse in freitragenden FLC-Filmen enthält, als auch zur Bestimmung der Reorientierungsdynamik dient. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie (a-c) fügen sich ein in ein breites Bild experimenteller Ergebnisse zur Ferroelektrizität in chiralen Flüssigkristallen. Die Untersuchungen zur Reorientierungsdynamik freitragender Flüssigkristallfilme (1.-3.) zeigen einerseits die Anwendbarkeit der Konzepte zur Reorientierung in oberflächenstabilisierten Zellen [11] (siehe 1.), andererseits konnten Effekte gezeigt werden, welche bisher in der Literatur noch nicht oder nur wenig diskutiert wurden [9] (siehe 2. und 3.).

## Literatur

- [1] F. Reinitzer, Monatshefte Chemie **9**, 421 (1888).
- [2] R. B. Meyer *et al.*, J. Phys. Lett. **36**, L69 (1975).

- 
- [3] S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **152**, 503 (1987).
- [4] C. Young, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).
- [5] R. Lucht und Ch. Bahr, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3487 (1997).
- [6] E. I. Demikhov, U. Hoffmann und H. Stegemeyer, *J. de Phys. II* **4**, 1865 (1994).
- [7] P. Pieranski *et al.*, *Physica A* **194**, 364 (1993).
- [8] N. Klöpper, F. Kremer, T. M. Fischer, *J. de Physique II* **7**, 57 (1997).
- [9] N. Klöpper, F. Kremer, T. M. Fischer, eingereicht bei *J. de Physique II*, (1997).
- [10] E. I. Demikhov, S. A. Pikin und E. S. Pikina, *Phys. Rev. E* **52**, 6250 (1995).
- [11] R. Stannarius, N. Klöpper, F. Kremer und T. M. Fischer, eingereicht bei *Phys. Rev. E* (1997).
- [12] A. Kilian, H. D. Koswig und A. Sonnet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **265**, 321 (1995).
- [13] A. Becker und H. Stegemeyer, *Liquid Crystals* (im Druck), (1997).
- [14] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8116 (1989).
- [15] M. A. Osipov, R. Meister und H. Stegemeyer, *Liquid Crystals* **16**, 173 (1994).
- [16] A. Schönfeld und F. Kremer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1237 (1993).
- [17] A. Yoshizawa *et al.*, *Jap. Journ. Appl. Phys.* **28**, L1988 (1989).
- [18] A. Yoshizawa *et al.*, *Jap. Journ. Appl. Phys.* **29**, R1153 (1990).
- [19] K. H. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe und A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **51**, 2166 (1995).
- [20] J. W. Goodby *et al.*, *Ferroelectric Liquid Crystals, Principles, Properties and Applications*, in *Ferroelectricity and Related Phenomena Volume 7*, Gordon and Breach, Philadelphia, 1991.
- [21] C. Dascalu, G. Hauck, H. D. Koswig und U. Labes, *Liquid Crystals* **21**, 733 (1996).
-