
Zeitaufgelöste Step-Scan FT-IR Spektroskopie
niedermolekularer nematischer Flüssigkristalle
im elektrischen Wechselfeld

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Evgueni Klimov

aus Nishnij Nowgorod (Russische Föderation)

Essen 2003

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1999 bis Mai 2003 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.W. Siesler durchgeführt.

Referent: Prof. Dr. H.W. Siesler

Korreferent: Prof. Dr. E. Hasselbrink

Tag der mündlichen Prüfung: 19. August 2003

Danksagung

Für das vermittelte Wissen und Können, Forschungsfreiheit, herzliche Unterstützung und Vertrauen bedanke ich mich bei Herrn H.W. Siesler.

Herrn Prof. Dr. E. Hasselbrink möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Des weiteren möchte ich den Herren G. Zachmann und Ch. Riedinger von der Firma Bruker Optik GmbH, Ettlingen, für ständige Hilfsbereitschaft in Fragen der Spektrometerpflege und Reparatur danken.

Ein weiterer Dank geht an die Mitarbeiter der Werkstätten: K.-H. Drüsedau (Elektronik), K. Päuser, H.-P. Kutsch, P.D. Lübeck (Mechanik), R. Schmidt (Optik) für die Erledigung zahlreicher wichtiger Aufträge.

Bei Herrn Prof. Dr. E. Hasselbrink und Frau E. Normann bedanke ich mich herzlich für die Bereitstellung des Polarisationsmikroskopes und die Hilfsbereitschaft in Fragen der apparativen Unterstützung.

Ein weiteres Dankeschön spreche ich den Doktoren M. Fülleborn, M. Kleimann, G.G. Hoffmann und I. Zebger für die zahlreichen wichtigen Diskussionen aus.

Herrn Dr. S. Franzka möchte ich für die Durchführung der AFM-Messungen danken.

Ein spezieller Dank an alle ehemaligen und jetzigen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe: die Damen I. Deutschbein, I. Gerber, O. Kolomiets, L. Scheffner, A. Becher, die Herren G. Dietz, F. Pfeifer, U. Hoffmann, S. Borchert, M. Fülleborn, M. Kleimann, G.G. Hoffmann, I. Zebger, M. Horn, R. Winzen, Prinz A. Olinga, S. Borkar, S. Tsuchikawa, H. Abid-Eddine, M. Steeg, T. Nguyen-Trung für die stets menschliche, entspannte und freundliche Atmosphäre.

Besonderer Dank geht an meine Mutter, meinen Vater, meine Schwester Alexandra und Oma für die Motivation sowie Glauben und moralische und finanzielle Unterstützung.

Meiner lieben Frau Zinaida danke ich recht herzlich für das Verständnis, unendliche Geduld und stetiges Anderehemannseitestehen.

Vassilij und Julia Temnov, Martin, Gisela und Robert Arnold, Prof. Dr.-Ing. Bernhard Schradler und alle anderen, die nicht genannt, aber nicht vergessen sind, danke ich dafür, dass sie mit ihrem Dasein, Rat und Tat mir den Weg zum Dokortitel erleichtert haben.

Einführung

Flüssigkristalle finden breite Anwendung in optischen Anzeigeelementen, die heutzutage überall zu finden sind: von einfachen Taschenrechnern und Uhren bis zu hochauflösenden Laptop-displays. Etwa 90 % aller Flüssigkristallanzeigen basieren auf nematischen Verbindungen. Die physikalische Grundlage dieser Technologie sind molekulare Reorientierungsprozesse der Flüssigkristalle unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Sie beruhen auf den anisotropen physikalischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Substanzen wie Doppelbrechung, sowie dielektrische und diamagnetische Anisotropie. Für das Verständnis der Dynamik dieser Prozesse ist das Studium des kompletten Bewegungsablaufs und der induzierten Anisotropie der Flüssigkristalle von grundlegendem Interesse. Die zeitaufgelöste Step-Scan FT-IR Spektroskopie (bis 10^{-6} s) mit polarisierter Strahlung ist eine aussagekräftige Untersuchungsmethode zur selektiven Charakterisierung der Orientierung von Molekülsegmenten der untersuchten Flüssigkristalle unter dem Einfluss der externen Anregung.

Das Ziel dieser Arbeit waren systematische on-line Untersuchungen mit dem Verfahren der Step-Scan FT-IR Spektroskopie zur Reorientierung von drei Vertretern der homologen Reihe der nematischen flüssigkristallinen p-Cyanophenyl-p-n-Alkylbenzoate 6CPB, 7CPB und 10CPB im elektrischen Wechselfeld in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, der Vororientierung und der Temperatur. Durch die Anwendung der Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) soll im direkten Vergleich von ATR- und Transmissionsmessungen beim Ein- und Abschalten des elektrischen Feldes die Ausrichtung der Flüssigkristalle in der Nähe der Elektrodenoberfläche relativ zur Orientierung im Zelleninneren differenziert werden.

Die vorliegende Arbeit enthält sechs Kapitel, eine Einführung und ein Literaturverzeichnis. Die ersten zwei Kapitel geben einen kurzen Einblick in die theoretischen Grundlagen des flüssigkristallinen Zustandes und dessen Anwendung, in das Prinzip, in die Besonderheiten und in die speziellen Anwendungen der zeitaufgelösten FT-IR Spektroskopie und der ATR-Technik. Im dritten Kapitel ist eine Übersicht der Publikationen dargestellt, in denen über die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen an nematischen Flüssigkristallen berichtet wurde. So sind z.B. bezüglich der Orientierung und der Beweglichkeit der Flüssigkristalle als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche nur vorläufige Daten verfügbar. Insbesondere gibt es keine Daten, die bei gleichen Bedingungen sowohl im Transmissions- als auch im ATR-Modus hergeleitet wurden. Auch zur Synchronisation der Segmentbewegungen des starren Mesogens und des flexiblen Restmoleküls liegen zum Teil noch widersprüchliche Ergebnisse und Interpretationen vor.

Im experimentellen Teil ist eine Beschreibung der Messzelle, der untersuchten Substanzen, der Probenvorbereitung, der Messgeometrie und der Steuerelektronik gegeben. Zur Optimierung der Messergebnisse wurde die Messzelle im Hinblick auf die Verringerung der Streuverluste und der spektralen Fehler modifiziert, die Steuerelektronik umgebaut und die Probepräparation verbessert.

Im ersten Abschnitt des Kapitels V werden die Ergebnisse der statischen FT-IR Messungen diskutiert. Es konnte demonstriert werden, dass ein elektrisches Wechselfeld unterschiedlichen Orientierungsgrad der Flüssigkristalle im Bulk und in der oberflächennahen Schicht hervorruft und dass die Vororientierung der Flüssigkristalle vom Typ des Substrates (der Orientierungsschicht) abhängig ist. Weiter werden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen dargestellt. Der Einfluss der Temperatur und der elektrischen Spannung auf den Orientierungsgrad und die Reorientierungsgeschwindigkeit konnte ermittelt werden. Das Reorientierungsverhalten der untersuchten Substanzen lässt sich im Zelleninneren und in der oberflächennahen Schicht erfolgreich durch den Einsatz der Transmissions- und ATR-Technik differenzieren. Die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle in der Nähe der festen Elektrodenoberfläche erfolgt langsamer, aber ihre Rückstellung nach dem Abschalten des elektrischen Feldes verläuft schneller. Die Ansprechzeiten der aliphatischen Kette und des starren Mesogens konnten unter bestimmten experimentellen Bedingungen differenziert werden. Die Untersuchungen der Proben ohne mechanische Vorzugsrichtung haben Hinweise gegeben, dass ihre Orientierungsgeschwindigkeit vom chemischen Aufbau der Orientierungsschicht abhängig ist. Im Kapitel VI sind die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

Die ausführlichen Erkenntnisse über den Verlauf der Reorientierungsprozesse der nematischen Flüssigkristalle unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes, die in der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, sollen zur Optimierung optischer Anzeigen im Hinblick auf die Erweiterung des Blickwinkels, sowie zur Steigerung des Kontrastes und der Ansprechgeschwindigkeit beitragen.

Inhaltsverzeichnis

Einführung	I
Symbolverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
I GRUNDLAGEN DER FLÜSSIGKRISTALLE	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Flüssigkristalline Phasen und Texturen	2
1.2.1 Nematische Phase	2
1.2.2 Smektische Phase.....	3
1.2.3 Einige weitere flüssigkristalline Phasen	4
1.3 Physikalische Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase	5
1.3.1 Optische Eigenschaften.....	6
1.3.2 Dielektrische und diamagnetische Eigenschaften der nematischen Phase	7
1.4 Orientierung der Flüssigkristalle an einer Substratoberfläche	8
1.5 Elektrooptische Effekte	10
1.5.1 Twist Effekt	11
1.5.2 Dynamische Streuung	13
1.5.3 Guest-Host Effekt	13
1.5.4 Flache Displays	13
II FT-IR SPEKTROSKOPIE	17
2.1 Einleitung	17
2.2 Molekülschwingungen	18
2.3 Das Infrarotspektrum	20
2.4 Michelson Interferometer und Fourier Transformation (FT)	21
2.5 Step-Scan FT-IR Spektroskopie	24
2.6 FT-IR Spektroskopie mit linear polarisierter Strahlung	26
2.7 FT-IR Spektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR)	28
2.7.1 Einführung	28
2.7.2 Abklingende (evaneszente) Welle	29
2.7.3 Absorbierende Medien.....	30
2.7.4 Interne Reflexionselemente (IRE)	32
III SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE VON FLÜSSIGKRISTALLEN	35

IV EXPERIMENTELLER TEIL	41
4.1 Messzelle	41
4.2 Untersuchte Substanzen	42
4.3 Präparation der Orientierungsschicht und Probenvorbereitung	45
4.4 Messtechnik	51
4.4.1 Messapparatur	51
4.4.2 Experimentelle Parameter	53
4.4.3 Messgeometrie	56
4.4.4 Elektrische Ansteuerung nematischer Flüssigkristalle	57
4.5 Auswertung der Absorptionsbanden	59
V DISKUSSION DER ERGEBNISSE	63
5.1 Statische FT-IR Messungen zur Untersuchung der Vororientierung	63
5.1.1 Bulk der Zelle – Transmissionsmodus	63
5.1.1.1 Vororientierung auf geriebenem Polyimid	63
5.1.1.2 Vororientierung auf einer ungeriebenen Polyimid-Schicht	65
5.1.1.3 Vororientierung auf blankem Germanium	66
5.1.2 Oberflächennahe Schicht – ATR-Modus	68
5.2 Zeitaufgelöste FT-IR Messungen im Bulk und in der oberflächennahen Schicht	74
5.2.1 Einfluss der elektrischen Feldstärke	74
5.2.1.1 Der Orientierungsgrad.....	74
5.2.1.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit	77
5.2.2 Einfluss der Temperatur	80
5.2.2.1 Der Orientierungsgrad.....	81
5.2.2.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit	82
5.2.3 Differenzierung des Zelleninneren und der oberflächennahen Schicht	83
5.2.3.1 Der Orientierungsgrad.....	84
5.2.3.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit	85
5.2.4 Segmentmobilität	88
5.2.5 Variation der Vororientierung nematischer Flüssigkristalle	90
VI ZUSAMMENFASSUNG	99
VII LITERATURVERZEICHNIS	105

Symbolverzeichnis

A	Absorbanz;
A_{norm}	Normierte Absorbanz (Maß für die Reorientierungsgeschwindigkeit);
A_{rel}	Relative Absorbanz (Maß für den Orientierungsgrad);
α	Absorptionskoeffizient;
α_o	gemittelte Polarisierbarkeit in Richtung senkrecht zur optischen Achse;
α_e	gemittelte Polarisierbarkeit in Richtung entlang der optischen Achse;
α_1	Polarisierbarkeit entlang der Längsachse;
α_t	Polarisierbarkeit senkrecht zur Längsachse;
β	Winkel zwischen dem Übergangsmoment der funktionellen Gruppe und der Moleküllängsachse;
χ	magnetische Suszeptibilität;
δ	Deformationsschwingung;
c	Lichtgeschwindigkeit;
d	Schichtdicke der Probe;
d_e	effektive Schichtdicke;
d_p	Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe im ATR-Modus;
$\Delta\varepsilon$	dielektrische Anisotropie;
Δn	Doppelbrechung;
$\Delta\chi$	Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität;
E	Amplitude des elektrischen Feldes;
\mathbf{E}	elektrischer Feldvektor;
E_i	potentielle Energie;
ε	Dielektrizitätskonstante;
f	Kraftkonstante;
γ	Winkel zwischen dem jeweiligen Übergangsmoment und dem Direktor;
γ_{LC}	Oberflächenenergie des Flüssigkristalls;
γ_S	Oberflächenenergie des Substrates;
h	Planck'sche Konstante;
\mathbf{H}	Vektor des Magnetfeldes;
I	Intensität der Strahlung nach der Wechselwirkung mit der Probe;
I_0	Intensität der Strahlung vor der Wechselwirkung mit der Probe;

K_i	elastische Konstante;
κ	Absorptionsindex;
λ	Wellenlänge;
\mathbf{M}	Übergangsmoment;
m_i	Masse des i -ten Atomes;
$\boldsymbol{\mu}$	Dipolmoment;
\mathbf{n}	Direktor (gemittelte Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen der Flüssigkristalle);
n_1	Brechungsindex des optisch dichteren Mediums;
n_2	Brechungsindex des optisch dünneren Mediums;
n_e	außerordentlicher Brechungsindex (engl. extraordinary);
n_o	ordentlicher Brechungsindex (engl. ordinary);
ν	Schwingungsfrequenz;
ν	Valenzschwingung;
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl;
p	Ganghöhe der Helixstruktur der chiralen nematischen Phase;
Θ	Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem Direktor;
θ	Einfallswinkel der IR-Strahlung auf die Reflexionsebene;
θ_c	Grenzwinkel der Totalreflexion der IR-Strahlung (engl. critical angle of total reflection);
q	Normalkoordinate;
R	dichroitisches Verhältnis;
ρ	Dichte,
S	Ordnungsparameter;
SmA	smektische A – Phase;
SmC	smektische C – Phase;
t	Zeit;
T_c	Klärtemperatur (Isotropisierungstemperatur);
T_m	Schmelztemperatur;
$T_{\text{Sm-N}}$	Übergangstemperatur zwischen der smektischen und der nematischen Phase;
U	elektrische Spannung;
φ	Neigungswinkel der Moleküllängsachse relativ zur Oberflächenebene;
ν_i	Quantenzahl;
x	Wegdifferenz der Teilstrahlen im Interferometer;

Abkürzungsverzeichnis

10CPB –	p-Cyanophenyl-p-n-Decylbenzoat;
2D –	zweidimensional (engl. two dimensional);
5CB -	4-n-Pentyl-4'-Biphenyl;
6CPB –	p-Cyanophenyl-p-n-Hexylbenzoat;
7CPB –	p-Cyanophenyl-p-n-Heptylbenzoat;
ADC –	Analog-Digital-Wandler (engl. <u>A</u> nalog-to- <u>D</u> igital <u>C</u> onverter);
AFM –	Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy);
ATR –	abgeschwächte <u>T</u> otalreflexion (engl. <u>A</u> ttenuated <u>T</u> otal <u>R</u> eflection);
FT-IR –	Fourier-Transform-Infrarot;
Ge –	Germanium;
HgCdTe –	Quecksilber-Cadmium-Tellurid;
InSb –	Indium-Antimonid;
IRE –	Internes Reflexionselement (engl. <u>I</u> nternal <u>R</u> eflection <u>E</u> lement);
IRLD –	Infrarot Lineardichroismus;
ITO –	Indium-Zinnoxid (engl. <u>I</u> ndium <u>T</u> in <u>O</u> xide);
LCD –	Flüssigkristallanzeige (engl. <u>L</u> iquid <u>C</u> rystal <u>D</u> isplay);
MBBA –	N-p-Methoxybenzyliden-p-Butylanilin;
MIR –	Mittelinfrarot;
PI –	Polyimid;
PVA –	Polyvinylalkohol;
SNV –	Signal/Rausch-Verhältnis;
TFT –	Dünnschichttransistor (engl. <u>T</u> hin <u>F</u> ilm <u>T</u> ransistor);
TN –	verdrillt nematisch (engl. <u>T</u> wisted <u>N</u> ematic);
TTL -	Transistor-Transistor-Logic;
UV –	Ultraviolett;

I Grundlagen der Flüssigkristalle

1.1 Einleitung

Der flüssigkristalline Zustand ist als Mesophase (in der Mitte liegende Phase) zwischen dem kristallinen und flüssigen Aggregatzustand der Materie zu definieren. Einerseits besitzt eine solche Mesophase einen gewissen Grad von Fluidität – hat also freie Beweglichkeit der Molekülschwerpunkte und damit nur eine angenäherte Positionsordnung – und andererseits weisen viele ihrer physikalischen Eigenschaften richtungsabhängige Werte auf, die sogenannte Anisotropie der Eigenschaften¹.

Im kristallinen Zustand sind starke zwischenmolekulare bzw. zwischenatomare Kräfte für eine definierte Position der einzelnen Teilchen verantwortlich. Diese Bindungskräfte erstrecken sich über den gesamten Kristall und schränken die Bewegungsfreiheitsgrade der einzelnen Bausteine so stark ein, dass die Molekularbewegung nur um deren Gleichgewichtslage erfolgen kann und damit die sogenannte Positionsfernordnung entsteht².

Falls die Moleküle eine von der Kugelform abweichende Gestalt besitzen, sind sie formanisotrop¹. In der kristallinen Phase ist sowohl Positionsfernordnung, als auch Orientierungsfernordnung vorhanden. Bei den thermotropen Flüssigkristallen bleibt diese Orientierungsfernordnung auch nach dem Schmelzen (T_m) über einen gewissen Temperaturbereich teilweise erhalten, während die dreidimensionale Positionsfernordnung ganz oder teilweise verloren geht (Abb.1.1). Die Ordnung ist stark temperaturabhängig und erlischt vollständig, sobald die Temperatur den sogenannten Klärpunkt T_c erreicht hat.

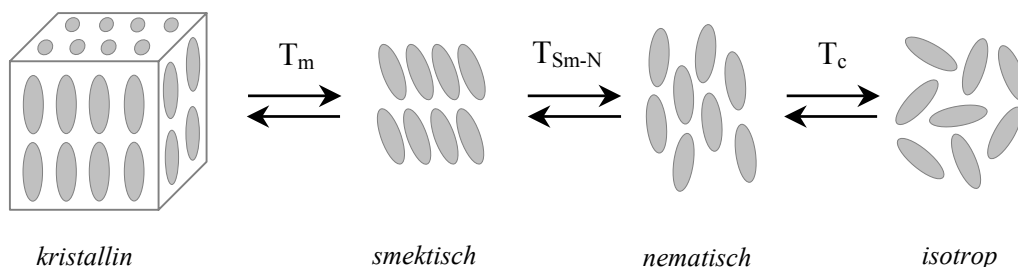


Abb. 1.1 Schematische Darstellung der flüssigkristallinen Mesophase (T_m : Schmelzpunkt, T_{Sm-N} : Übergangstemperatur von der smektischen in die nematische Phase, T_c : Klärpunkt)

Bei den lyotropen Flüssigkristallen entscheidet die Zusammensetzung der Mischsysteme mit einem isotropen flüssigen Lösungsmittel (anstelle der Temperatur bei thermotropen Flüssigkristallen) über die Bildung der flüssigkristallinen Mesophase³.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit werden nur die thermotropen Flüssigkristalle, deren Moleküle die Form eines Stäbchens aufweisen, behandelt. Diese Verbindungen finden dank ihrer starken Doppelbrechung, Stabilität und einfachen Handhabung breite Anwendung in der Liquid Crystal Display Technologie.

1.2 Flüssigkristalline Phasen und Texturen

1.2.1 Nematische Phase

In der nematischen Phase sind die Längsachsen der Moleküle ungefähr parallel zueinander ausgerichtet und bilden zur Vorzugsrichtung, dem Direktor \mathbf{n} , einen von Molekül zu Molekül unterschiedlichen Winkel (Abb. 1.2)⁴. Die Schwerpunkte der Moleküle sind keiner Ordnung unterworfen und besitzen, wie auch in der isotropen Flüssigkeit, keine Positionsfernordnung. Die stäbchenförmigen Moleküle können frei um ihre Längsachse und in einem kleinen Winkel um die kurze Achsen rotieren. Im Bulk der nematischen Phase bilden die Moleküle eine sogenannte „head-to-tail“ Anordnung und tragen damit zur Entstehung der Rotationssymmetrie der Phase hinsichtlich des Direktors bei. Der Ordnungszustand in der nematischen Phase lässt sich durch den Ordnungsparameter S beschreiben⁵. Definieren wir θ_i als den Winkel zwischen der Moleküllängsachse des i -ten Moleküls und dem Direktor \mathbf{n} , so ergibt sich der Ordnungsparameter S zu:

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

wobei über alle Moleküle zu mitteln ist. Eine ideale, nie erreichbare Orientierung der Moleküllängsachsen mit $\theta = 0$ zur Referenzrichtung liefert für den Ordnungsparameter den Wert $S = 1$, senkrecht zur Referenzrichtung ($\theta = 90^\circ$) – den Wert $S = -0.5$ und im isotropen Medium ergibt sich $S = 0$. Steigende Temperatur bewirkt eine Abnahme des Ordnungsparameters bis zum Wert 0 oberhalb des Klärpunktes auf Grund der ther-

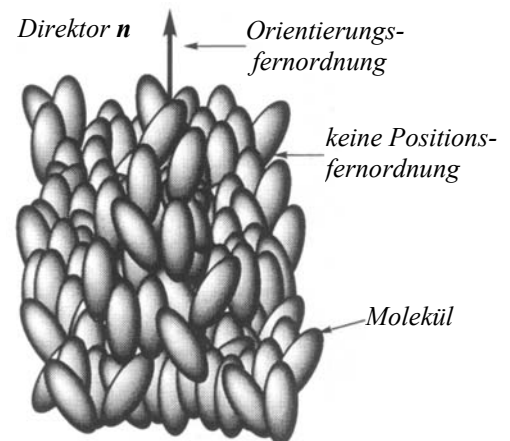


Abb. 1.2 Aufbau der nematischen Phase⁴



Abb. 1.3 Mikroskopische Polarisationsaufnahme einer nematischen Phase⁷

mischen Bewegung der Moleküle.

Die parallele Ausrichtung der Moleküle führt dazu, dass die nematischen Flüssigkristalle optisch einachsig sind. Daraus ergibt sich eine Richtungsabhängigkeit zahlreicher makroskopischer Eigenschaften, z.B. Doppelbrechung, dielektrische und diamagnetische Anisotropie, Absorption von Strahlung⁶. Für den Fall, dass ein Molekül keine gleich langen Kurzsachsen besitzt, also z.B. zur Plättchenform tendiert, ist die Drehung um die Längsachse deutlich gehindert und es entsteht eine zusätzliche Positionsfernordnung, die eine Biaxialität der nematischen Phase hervorruft⁴.

Die Texturen unterschiedlicher flüssigkristalliner Phasen können gut zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren mikroskopisch beobachtet werden. In der Abb. 1.3 entsprechen die hellen und dunklen Bereiche, sowie die dünnen „Fäden“, der verschiedenen Ausrichtung des Direktors \mathbf{n} der doppelbrechenden nematischen Probe^{6,7}.

1.2.2 Smektische Phase

In der smektischen Phase orientieren sich die Moleküle wie in der nematischen Phase im Mittel parallel zu einer Vorzugsrichtung (dem Direktor \mathbf{n}). Zusätzlich tritt eine unterschiedlich ausgeprägte Fernordnung der Molekülschwerpunkte auf, so dass die Anordnung der Moleküle in Schichtenstruktur erfolgt. Mehr als 20 verschiedene Typen von smektischen Phasen sind zur Zeit bekannt¹, verursacht durch eine unterschiedliche Schichtstruktur, Positionsordnung innerhalb der Schichten, sowie durch verschiedene Orientierungen des Direktors zu den Schichtebenen. So können bei einer einzelnen flüssigkristallinen Substanz im Temperaturbereich zwischen dem Schmelz- und dem Klärpunkt mehr als ein halbes Dutzend verschiedener Phasen beobachtet werden. Dieses Phänomen hat den Namen Polymorphie erhalten.

In den einfachsten smektischen Phasen SmA und SmC, die sich als Tieftemperaturphasen zur nematischen Phase ausbilden, fehlt die Positionsordnung in der Richtung senkrecht zu den Schichtnormalen. Diese Phasen können als zweidimensionale Flüssigkeitsschichten betrachtet werden,

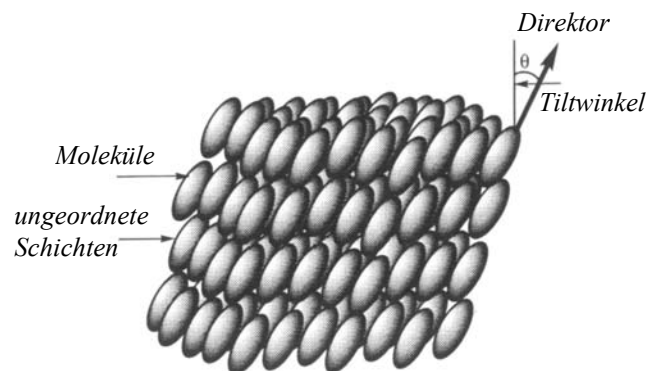


Abb. 1.4 Aufbau der smektischen SmC-Phase⁴

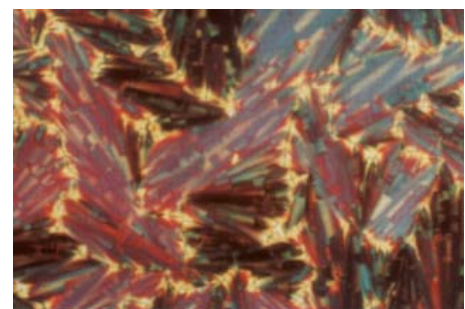


Abb. 1.5 Mikroskopische Polarisationsaufnahmen einer SmC-Phase⁷

die sich im Abstand von der Größe einer Moleküllänge zueinander plaziert haben. In der smektischen SmA-Phase ist der Direktor parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet, in der smektischen SmC-Phase ist er um einen bestimmten Winkel geneigt (engl. tilted) (Abb 1.4).

Aus mikroskopisch gewonnenen Daten (Abb. 1.5) sind deutlich die einzelnen Domänen mit der unterschiedlichen Orientierung des Direktors in der smektischen C-Phase zu erkennen⁷.

Weitere smektische Phasen weisen einen immer höheren Ordnungsparameter auf, teilweise werden sie bereits der smektisch-kristallinen Phase zugeordnet^{4,7}. Generell sind die smektischen Phasen durch sehr hohe Viskositätswerte und eine begrenzte Beweglichkeit der Moleküle charakterisiert, was zu einem geringeren Interesse hinsichtlich ihrer technischen elektrooptischen Anwendungen geführt hat.

1.2.3 Einige weitere flüssigkristalline Phasen

Die cholesterische Phase. Diese Struktur lässt sich als spontan verdrillte nematische Phase vorstellen. Der Direktor n beschreibt eine Schraube mit konstanter Ganghöhe* p um die zu ihm senkrechte Helixachse. Die notwendige Bedingung für die Bildung der cholesterischen Phase wird durch die chirale Struktur des flüssigkristallinen oder des zugegebenen Gastmoleküls erfüllt. Die Chiralität der Molekülstruktur entsteht dank eines asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms. Die helixförmige Struktur dieser Phase ist ein Grund für deren einzigartige optische Eigenschaften: selektive Reflexion von zirkular polarisiertem Licht und „Waveguiding“-Effekt, wenn die Schwingungsebene des parallel bzw. senkrecht zur Randorientierung der Flüssigkristalle polarisierten Lichtes der Richtung des Direktors folgt^{1,6}.

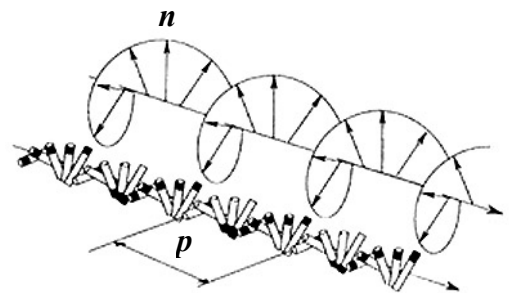


Abb. 1.6 Die Helixstruktur der chiralen nematischen Phase¹

Diskotische Flüssigkristalle. Die diskotischen Phasen werden, wie es schon aus dem Namen folgt, nicht aus stäbchenförmigen Teilchen aufgebaut, sondern aus flachen, zumeist aromatischen oder aliphatischen Segmenten mit einigen flexiblen Seitengruppen⁸. Die Vorzugsrichtung wird durch die Bildung von Stapel bzw. Säulen erzeugt, die sich ihrerseits in zweidimensionale Gitter organisieren. Die entstehenden Strukturen nennen sich säulenförmige (engl. columnar) Phasen und unterliegen weiterer Klassi-

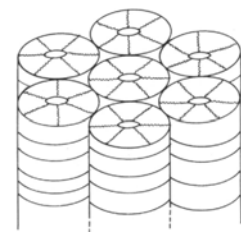


Abb. 1.7 Diskotische säulenförmige (engl. columnar) Phase⁸

* Die Ganghöhe kann Werte bis herab zu etwa $0.1 \mu\text{m}$ annehmen¹

fikation in Abhängigkeit von der Ordnung innerhalb der Säulen, ihrer möglichen Neigung oder auch der Anordnung der Säulen zueinander. Eine nematische Phase konnte ebenso nachgewiesen werden – die kurzen Molekülachsen erzeugen durch ihre Parallelorientierung eine entsprechende Vorzugsrichtung. Die Diskoten spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Kohlenstofffasern und als Modellsysteme für eindimensionale Leiter.

Flüssigkristalline Polymere. Die Flüssigkristallinität in Polymeren kann durch Einbau von stäbchen- oder auch scheibchenförmigen mesogenen Gruppen auf zwei verschiedene Weise erzeugt werden: durch Einbringen der mesogenen Monomereinheiten in die Hauptkette oder durch Verbindung über flexible Spacer als Seitenkette. Dank ihrer hohen Zugfestigkeit, ihres hohen Elastizitätsmoduls, ihres geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der elektro-optischen Eigenschaften finden flüssigkristalline Polymere gegenüber konventionellen Polymeren oft eine spezielle Anwendung. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Seitenkettenpolymere zeigen eine gewisse Ähnlichkeit zu denen der niedermolekularen Flüssigkristalle und sind von der Spacervlänge und dem Vernetzungsgrad abhängig. Beim Abkühlen gehen die flüssigkristallinen Phasen im allgemeinen in den für Polymere

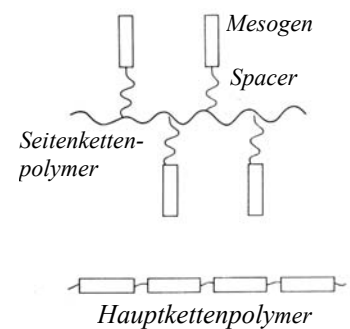


Abb. 1.8 Flüssigkristalline Polymere¹

charakteristischen Glaszustand über. Da die im flüssigkristallinen Zustand erzeugte Ordnung erhalten bleibt, kann man über ein anisotropes Glas sprechen. Durch Erwärmen des Polymers über den Klärpunkt erlischt die Ordnung und damit die Anisotropie. Diese Kombination der Eigenschaften hat zur Anwendung solcher Polymere als optische Speichermedien beigetragen. Die Hauptkette flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere kann so vernetzt werden, dass formbeständige gummielastische Elastomere mit flüssigkristalliner Phasenstruktur entstehen, in denen durch mechanische Dehnung eine optische Anisotropie bewirkt werden kann^{1,99}.

1.3 Physikalische Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase

Wie bereits erwähnt wurde, bewirkt die Vorzugsrichtung der flüssigkristallinen Phase eine Anisotropie (Richtungsabhängigkeit) der physikalischen Eigenschaften. Im weiteren werden wir uns mehr auf die Eigenschaften der niedermolekularen nematischen Flüssigkristalle konzentrieren.

1.3.1 Optische Eigenschaften

Die nematische Phase verhält sich wie ein einachsiger fester Kristall, dessen optische Achse parallel zum Direktor liegt. Der Lichtstrahl mit der Polarisationsrichtung parallel zur optischen Achse (zum Direktor) wird als außerordentlicher Strahl bezeichnet und breitet sich langsamer aus als der senkrecht zur optischen Achse polarisierte Strahl (ordentlicher Strahl). Diese Geschwindigkeitsdifferenz wird Doppelbrechung genannt und wie folgt definiert⁹:

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1.2)$$

wobei n_e und n_o die Brechungsindizes des flüssigkristallinen Mediums für den außerordentlichen (engl. extraordinary) bzw. den ordentlichen (engl. ordinary) Strahl sind. Für fast alle bis heute bekannten stäbchenförmigen Moleküle wurde positive Doppelbrechung nachgewiesen ($\Delta n > 0$), deren Werte im Bereich von 0.02 bis 0.5 liegen⁶.

Die Größe der Doppelbrechung ist von der chemischen Struktur der flüssigkristallinen Substanzen abhängig: die konjugierten aromatischen Ringsysteme und die Doppel- bzw. Dreifachbindungen bewirken eine Zunahme von Δn ^{1,6}. Innerhalb einer homologen Reihe schwanken die Werte der Doppelbrechung mit zunehmender Zahl der C-Atome. Das ist auf die starken Änderungen der Polarisierbarkeit durch Schwankungen des C-C Bindungswinkels mit jedem neuen Atom zurückzuführen. Die Brechzahlen der Flüssigkristalle zeigen normale Dispersion, d.h. mit steigender Wellenlänge nimmt der Brechungsindex ab. Dabei nimmt der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls n_e deutlich schneller ab, als der des ordentlichen Strahls⁹.

Da die nematische Phase als uniaxial symmetrisch betrachtet wird, gilt für die Doppelbrechung folgender Zusammenhang mit dem Ordnungsparameter S , der Dichte ρ und den Polarisierbarkeiten entlang der Längsachse α_{\parallel} sowie senkrecht dazu α_{\perp} ⁵:

$$n_e^2 - n_o^2 \sim (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \rho S \quad (1.3)$$

Für stäbchenförmige Moleküle ist die Polarisierbarkeit entlang der Längsachse immer größer als senkrecht dazu – das erklärt, warum die meisten nematischen Verbindungen positive Doppelbrechung besitzen. Es folgt auch aus der Gleichung (3), dass die optische Anisotropie mit steigender Temperatur abnimmt und am Klärpunkt ganz erlischt. Die außerordentliche Brechzahl n_e zeigt eine Abnahme infolge der Temperaturerhöhung, während die ordentliche Brechzahl n_o eine inverse Temperaturabhängigkeit aufweist^{†9}.

[†] Die Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur optischen Achse stehen in folgendem Zusammenhang mit dem Ordnungsparameter S : $\alpha_e = \alpha + \frac{2}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S$; $\alpha_o = \alpha - \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S$, wobei $\alpha = \frac{(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})}{3}$ und α_e und α_o die gemittelten Polarisierbarkeiten parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse sind.

1.3.2 Dielektrische und diamagnetische Eigenschaften der nematischen Phase

Die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit den Ladungsträgern im Molekül wird durch die Dielektrizitätskonstante ε bestimmt. Die flüssigkristallinen Substanzen weisen dielektrische Anisotropie $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ auf, wo ε_{\parallel} und ε_{\perp} die Dielektrizitätskonstanten in Richtung parallel und senkrecht zur Vorzugsrichtung der Moleküle sind⁶. Die Größe von $\Delta\varepsilon$ hängt vom chemischen Aufbau der Moleküle, der Temperatur und der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes ab und wird durch die elektronische Polarisierbarkeit α und die Orientierungspolarisation des im Molekül vorhandenen permanenten Dipolmoments μ bestimmt. Das Vorzeichen der Anisotropie ist vom Winkel β zwischen dem Dipolmoment des Moleküls und der Richtung der Moleküllängsachse abhängig. Näherungsweise gilt¹⁰:

$$\Delta\varepsilon = C_1 \left[\Delta\alpha + C_2 \frac{\mu^2}{kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] S \quad (1.4)$$

Die Faktoren C_1 und C_2 beschreiben die Abweichung zwischen innerem und äußerem elektrischen Feld¹ und sollen hier nicht detailliert diskutiert werden. Aus der Beziehung (4) folgt, dass mit dem Ordnungsparameter die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\varepsilon$ bestimmt werden kann.

Die dielektrischen Effekte prägen die Reorientierung von Flüssigkristallen im elektrischen Feld. Bei positiver dielektrischer Anisotropie versuchen die elektrischen Kräfte ab einer bestimmten Schwellenspannung den nematischen Direktor \mathbf{n} in die Feldrichtung zu drehen. Dieses Verhalten ist als Freederiksz-Effekt bekannt¹¹ und wurde zur Grundlage der elektro-optischen Anwendung der Flüssigkristalle in der Flachdisplay-Technologie.

Die Flüssigkristalle gehören wie auch die meisten organischen Verbindungen zu den diamagnetischen Substanzen. Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ zählt zu den wichtigsten Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase. Durch ein äußeres Magnetfeld wird in dem Elektronensystem der Atome ein Ringstrom mit magnetischem Moment $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ induziert⁶. Dabei bestimmt die Differenz $\Delta\chi$ die Richtung der Orientierung durch das Magnetfeld und ermöglicht eine Messung des Ordnungsparameters¹.

Fast bei allen nematischen Flüssigkristallen wurde positive Suszeptibilitätsanisotropie $\Delta\chi$ beobachtet. Um das Energieminimum im äußeren Magnetfeld zu erreichen, muss die größte Komponente der Suszeptibilität χ im Molekül parallel zur Feldrichtung ausgerichtet sein¹². Das führt zur Orientierung der Längsachsen der flüssigkristallinen Moleküle in Richtung des angelegten Feldes.

1.4 Orientierung der Flüssigkristalle an einer Substratoberfläche

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Substanzen an der Grenze „Flüssigkristall – festes Substrat“ unterscheiden sich wesentlich von denen im Bulk. Der Orientierungsgrad und die Übergangstemperatur werden von den physikalischen Eigenschaften der Substratoberfläche bestimmt. Besonders stark tritt dieser Effekt in der nematischen Phase auf, wo die Fernordnungskräfte relativ gering sind und der Oberflächeneinfluss auf einige Mikrometer Entfernung spürbar ist⁶ (Abb. 1.9). So wächst der Ordnungsparameter in unmittelbarer Nähe der meisten Substrate und der Klärpunkt des Flüssigkristalls verschiebt sich zu höherer Temperatur. Die Tiefe dieser Schicht konnte durch sehr präzise Messungen der Doppelbrechung abgeschätzt werden und beträgt ungefähr $1 \mu\text{m}$ ¹³. Die feste Oberfläche kann eine besser geordnete smektische Schicht des angrenzenden Flüssigkristalls bilden, indem sie die Lage der Massezentren der flüssigkristallinen Moleküle ändert und parallel zur Phasengrenze ausrichtet¹⁴.

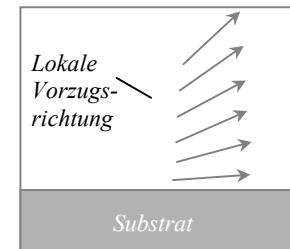


Abb. 1.9 Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Flüssigkristall

Makroskopisch gesehen herrscht in einer nematischen Mesophase in Abwesenheit einer Vororientierung und eines externen Feldes nur eine lokal begrenzte Orientierungsfernordnung¹⁵. Der Bereich innerhalb dieser Begrenzung wird als Domäne bezeichnet und hat eine eigene Vorzugsrichtung der Moleküle. Da die Vorzugsrichtungen der Domänen statistisch verteilt sind, erscheint die nematische Phase als isotrope Flüssigkeit. Für die technische Anwendung der Flüssigkristalle in optischen Anzeigen ist unter anderem eine einheitliche molekulare Orientierung der optischen Achse der flüssigkristallinen Substanz notwendig. Sie wird durch die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Flüssigkristall erzeugt.

Allgemein wird die Orientierung der Flüssigkristalle an der Substratoberfläche durch folgende Faktoren bestimmt¹⁶: (1) physikalisch-chemische Wechselwirkung: Wasserstoffbrücken-Bindung, van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung; (2) sterische Kräfte, die als Folge der Wechselwirkung der Elastizität der Flüssigkristalle und der Topologie der Oberfläche entstehen.

Man unterscheidet zwischen drei Orientierungstypen: der *homöotropen* (Neigungswinkel der Längsachse $\varphi = 90^\circ$ relativ zur Oberflächenebene), der *planaren* ($\varphi = 0^\circ$) und der *geneigten* ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$) Orientierung. Die planare Orientierung (Abb. 1.10) wird als *homogen* bezeichnet, wenn der nematische Direktor eine Vorzugsrichtung in der ganzen Probe aufweist. Ist die Oberflächenenergie des Substrates γ_S höher als die der Flüssigkristalle γ_{LC} , so

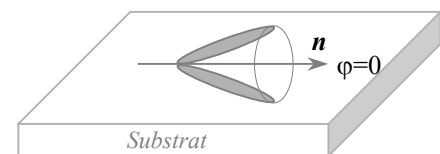


Abb. 1.10 Planare Orientierung nematischer Flüssigkristalle. \mathbf{n} – nematischer Direktor

dominiert die planare Orientierung der Längsachsen, da die freie Energie der Oberfläche in dieser Konfiguration ihr Minimum erreicht. Hat die Oberflächenenergie der flüssigkristallinen Substanz einen größeren Wert, so bestimmen die zwischenmolekularen Kräfte im Flüssigkristall seine homöotrope Orientierung senkrecht zur Substratebene (Abb.1.11)^{6,16}. Uchida und Seki¹⁶ haben gezeigt, dass die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen den Typ der Orientierung bestimmen, während die Geometrie der Oberfläche (z.B. Mikrorillen) nur die Vorzugsrichtung der Längsachsen der Moleküle innerhalb der Direktorebene erzeugt. Es hat sich herausgestellt, dass die Orientierungsart und deren Qualität sehr spezifisch für jeden Flüssigkristall, jedes Substrat oder jede Orientierungsschicht sind. Im folgenden werden kurz die gängigen Methoden für die Erzeugung einer einheitlichen Orientierung erläutert, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Orientierung der nematischen Flüssigkristalle gelegt wird.

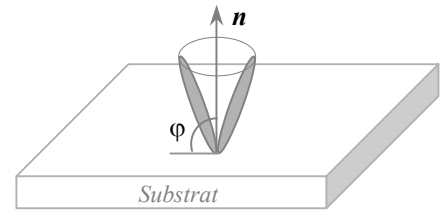


Abb. 1.11 Homöotrope Orientierung nematischer Flüssigkristalle

Die planare homogene Orientierung der Flüssigkristalle dominiert bei der Herstellung der kommerziellen optischen Anzeigen. Die meisten glatten Substrate, sowie die Oxid- oder Polymer-schichten bewirken eine planare Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle, die aber inhomogen und entsprechend nicht reproduzierbar ist. Eine einfache Reibung der Substratoberfläche mit einem Stoff oder einer speziellen Bürste induziert parallele Mikrorillen, die für eine zusätzliche Orientierung der Längsachsen der Flüssigkristalle in der Reiberichtung sorgen¹⁷. Die Methode erwies sich zwar als sehr einfach und wirkungsvoll, führt aber nur zu einer schwachen Verankerung der Flüssigkristalle an dem Substrat, was wiederum die Reproduzierbarkeit der Orientierung schwanken ließ. Um die Verankerung zu stärken, wird die Oberfläche modifiziert, indem man sie mit einem Polymer beschichtet und die Anisotropie durch mechanisches Reiben erzeugt oder unterschiedliche Oxide gezielt auf die Oberfläche aufdampft⁶.

Das Reiben der auf dem Substrat aufgetragenen Polymerschicht (z.B. Polyimid oder Polyvinylalkohol) mit Feingewebe zählt zu den meist verbreiteten Industrieverfahren zur Erzeugung einer homogenen Orientierung der Flüssigkristalle. Dabei induziert das Reiben nicht nur mechanische Defekte (sogenannte Rillen), sondern auch eine molekulare Anisotropie der Orientierungsschicht¹⁸. Bereits eine leicht gerichtete Berührung mit dem Stoff führt zu einer maximalen Orientierung der oberflächlichen Polymerketten in die Reiberichtung und steigende Reibungsstärke bewirkt eine Zunahme der Tiefe der molekularen Orientierung des Polymers (10 bis 60 nm). Die nematischen Flüssigkristalle orientieren sich mit ihren Längsachsen entlang der Reiberichtung mit einem Neigungswinkel φ von 3 bis 9° abhängig von der Struktur der beiden Komponenten Flüssigkristall/Orientierungsschicht. Dabei kann der Neigungswinkel der flüssigkristallinen Moleküle durch

Einbau einer langen aliphatischen Kette oder anderer unpolarer Gruppen ins Polyimid erhöht werden¹⁹. Dagegen tragen die 250nm UV-Bestrahlung der Polyimid-Schicht sowie die Temperaturerhöhung zur Abnahme des Neigungswinkels der Flüssigkristalle wegen der Zerstörung der Anisotropie der Orientierungsschicht bei. Der genaue Mechanismus der Orientierung der Flüssigkristalle auf geriebenen Polymerschichten ist bis jetzt noch nicht vollständig klar. Zu den Nachteilen dieser Methode zählt die Erzeugung von Mikrostaubpartikeln und statischer Ladungen während des Reibens.

Eine andere Alternative zur Herstellung einer homogenen Orientierung bieten photoadressierbare Polymere, die eine photochrome Funktionalität (meist Azobenzen) enthalten, die durch linear polarisiertes Licht zur Trans-Cis-Trans-Isomerisierung bei gleichzeitiger Anisotropisierung gebracht werden kann²⁰. Man trägt ein derartiges Polymer als dünne Schicht auf die Substratoberfläche auf. Durch die Wirkung der linear polarisierten Strahlung entsteht ein Bereich mit hoher Orientierungsordnung (Abb 1.12) der mesogenen Gruppen im Polymer[‡], der auch die Längsachsen niedermolekularer Flüssigkristalle folgen. Durch die Variation der Wellenlänge der Strahlung, ihrer Leistung und der Expositionsdauer lassen sich das Ausmaß, die Geschwindigkeit und die Richtung der Orientierung der Flüssigkristalle steuern, was ein besonderer Vorteil für die Anwendung in optischen Anzeigen ist²¹.

Es gibt noch andere Methoden zur planaren Vororientierung der Flüssigkristalle wie Aufdampfen von SiO₂, lithographische und holographische Verfahren,

Langmuir-Blodgett Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden und deren nähere Beschreibung der relevanten Literatur zu entnehmen ist^{16,22}.

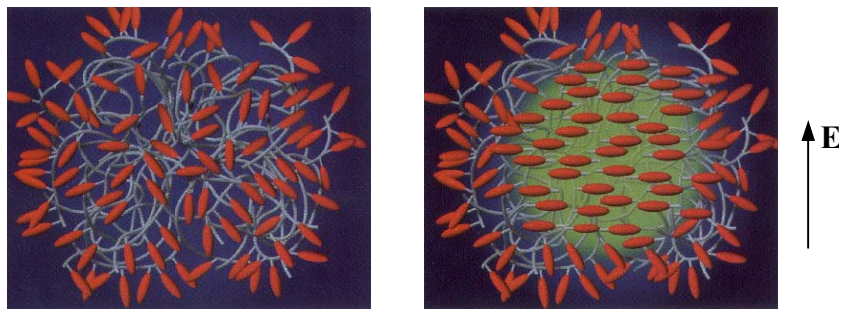


Abb. 1.12 Ein photoadressierbares flüssigkristallines Polymer vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts) mit linear polarisiertem Licht¹⁰⁰

1.5 Elektrooptische Effekte

Die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen (Δn , $\Delta \epsilon$, $\Delta \chi$) in Verbindung mit unterschiedlichen Orientierungsbedingungen führt dazu, dass sogar schwache externe Anregungen optische Effekte in Flüssigkristallen hervorrufen. Diese Phänomene sind mittlerweile sehr gut untersucht und beschrieben worden²³. Die Reorientierung der Flüssigkristalle

[‡] Die Längsachsen dieser Segmente richten sich senkrecht zum elektrischen Vektor des polarisierten Lichtes aus.

unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist besonders bekannt wegen der breiten Anwendung dieses Effektes in optischen Anzeigeelementen wie z.B. digitale Armbanduhr, Taschenrechner und Laptops.

Die Doppelbrechung der nematischen Phase kann einfach gesteuert werden, indem man die Richtung der optischen Achse mit Hilfe des Freedericksz-Effektes ändert. In Abhängigkeit von der Vororientierung des nematischen Direktors und dem Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ unterscheidet man bei der Reorientierung der

Flüssigkristalle in einer Zelle zwischen Splay-(S) und Bend-(B)-Effekten²³. Der S-Effekt wird beobachtet, wenn die flüssigkristallinen Moleküle eine planare Vororientierung und eine positive dielektrische Anisotropie besitzen (Abb. 1.13 links). Nach dem Anlegen einer elektrischen Schwellenspannung folgen die Moleküle mit ihren

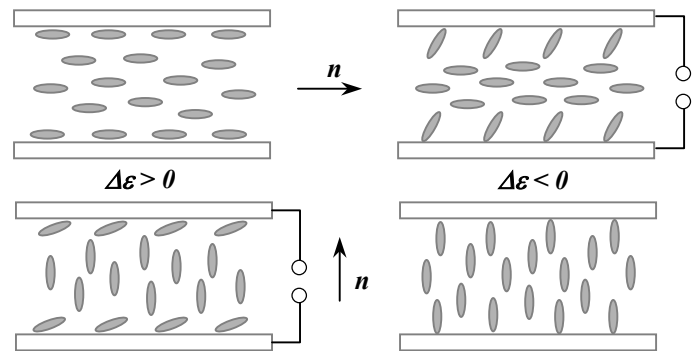


Abb. 1.13 Vereinfachte Darstellung des Splay- (links) und des Bend-Effektes (rechts)

Längsachsen dem Feldvektor. Beim B-Effekt dagegen weist die flüssigkristalline Phase eine homöotrope Orientierung und ein negatives $\Delta\epsilon$ auf, so dass sich die Längsachsen der Moleküle senkrecht zu den Feldlinien ausrichten (Abb. 1.13 rechts).

1.5.1 Twist Effekt

Das am längsten bekannte Prinzip der verdrillten TN- (twisted nematic) Zelle^{24,25} wurde zwar zwischenzeitlich laufend weiterentwickelt, dominiert aber mengenmäßig noch immer den Flüssigkristallmarkt. Eine derartige Zelle besteht aus einer etwa 5-10 μ m dicken Flüssigkristallschicht mit positiver dielektrischer Anisotropie zwischen zwei ebenen Glasplatten, die mit Glasfaserbruchstücken auf definiertem Abstand gehalten werden und auf die jeweils eine transparente ITO (Indium-Zinnoxid) Schicht als Elektrode aufgetragen ist (Abb.1.14). Zusätzlich befinden sich auf den Elektrodenoberflächen zu den Flüssigkristallen durch mechanisches Reiben vorbehandelte Orientierungsschichten (ca. 30-40 nm) aus Kunststoff (Polyimid, Polyvinylalkohol). Die beiden Elektroden sind bezüglich ihrer mechanischen Vorzugsrichtungen um 90° gegeneinander verdreht (twisted).

Aufgrund zwischenmolekularer Wechselwirkungen richten sich die Moleküllängsachsen der Flüssigkristalle in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Orientierungsschichten parallel zu deren Vorzugsrichtungen aus. Im ausgeschalteten Zustand der Zelle sind die Flüssigkristalle zwischen den

beiden Elektroden daher um 90° gegeneinander verdreht. Auf die Außenseite der Glasplatten werden schließlich noch Polarisatoren so aufgeklebt, dass ihre Durchlassrichtung mit der Vorzugsrichtung der Orientierungsschicht und daher mit den Moleküllängsachsen der Flüssigkristalle an den Elektrodenoberflächen jeweils übereinstimmt. Die Polarisationsrichtung des durchtretenden Lichtes

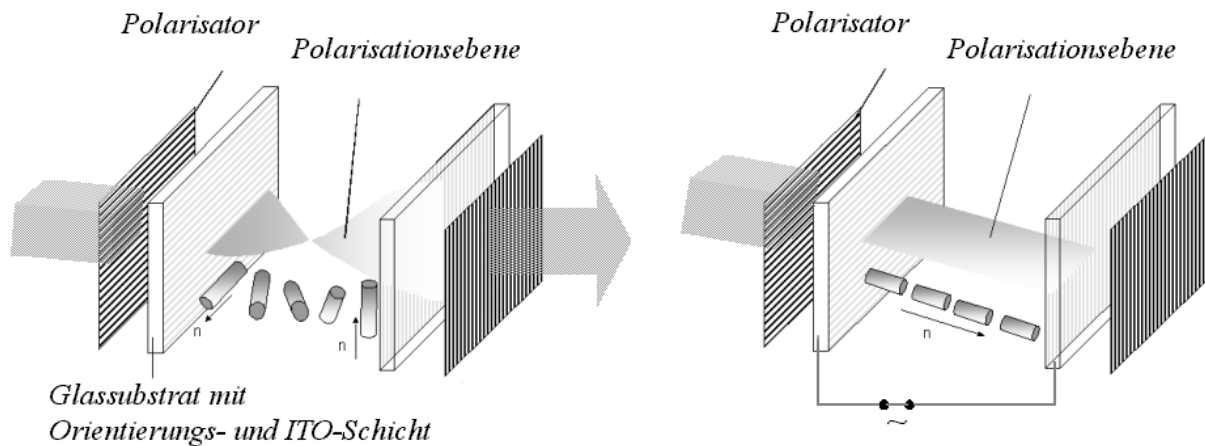


Abb.1.14 Wirkungsweise der verdrehten (Twisted Nematic) Zelle²⁶

folgt nun der verdrehten Struktur und die Zelle erscheint hell. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden, die oberhalb einer durch die Elastizitätskoeffizienten K_i [§] und die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ bestimmten von der Schichtdicke unabhängigen Schwellenspannung U :

$$U = \pi \sqrt{\frac{K_1 + (K_3 - 2K_2)/4}{\Delta\epsilon\epsilon_0}} \quad (1.5)$$

liegt^{1,27}, orientieren sich die Längsachsen der Flüssigkristalle senkrecht zur Elektrodenoberfläche in Richtung des elektrischen Feldes. Das polarisierte Licht breitet sich nun parallel zur Hauptachse des optisch einachsigen Materials aus, das optisch isotrop erscheint. Die Lage der Polarisationsebene bleibt somit unverändert, das Licht wird nicht mehr von dem zweiten Polarisator durchgelassen und die Zelle erscheint dunkel.

Beim Ausschalten der Spannung nimmt die nematische Phase innerhalb kurzer Zeit (~40-100 ms), die wesentlich von der Größe der Rotationsviskosität bestimmt wird, die ursprünglich verdrehte Struktur wieder ein. Da ein Feldeffekt, der unabhängig vom Vorzeichen der Spannung ist, hier die Rolle spielt, kann Wechselspannung angelegt werden, was sich im Hinblick auf ungewünschte elektrochemische Prozesse vorteilhaft auf die Lebensdauer auswirkt. Die kann bei hoher Qualität des Zellenaufbaus den Zeitraum von 20 Jahren umfassen¹.

[§] K_1, K_2, K_3 sind die Elastizitätskoeffizienten der Spreizung bzw. Verdrehung und Biegung. ϵ_0 – Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Da der Twist-Effekt außerordentlich geringe Schwellenspannungen benötigt, besitzen die darauf basierenden optischen Anzeigen auch einen minimalen Leistungsbedarf ($\sim 1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)^{6,27} und lassen sich mehrere Jahre ohne Batteriewechsel betreiben.

1.5.2 Dynamische Streuung

Alle flüssigkristallinen Phasen können aufgrund ihrer optischen Anisotropie bei bestimmten Bedingungen das sichtbare Licht streuen. Die nematischen Flüssigkristalle weisen dynamische Streuung auf, wobei eine gewisse Leitfähigkeit der nematischen Phase vorausgesetzt sein soll. Bei negativer dielektrischer Anisotropie $\Delta\epsilon$ und einer Leitfähigkeit $< 1 \cdot 10^{10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ kommt es bei angelegter Spannung zur Bildung von Raumladungen in der Zelle, die schließlich turbulente Strömung und damit starke Lichtstreuung durch die im nicht angesteuerten Zustand transparente Flüssigkristallschicht verursachen^{28,29}. Die Effektivität der dynamischen Streuung (die Abhängigkeit der Streuintensität von dem Streuwinkel und der Steuerspannung) wächst mit abnehmender Schichtdicke³⁰ sowie zunehmenden Δn und $\Delta\epsilon$ ⁶.

1.5.3 Guest-Host Effekt

Der Flüssigkristall bekommt einen dichroitischen Farbstoff zugesetzt, dessen Moleküle Formanisotropie haben und nur Licht absorbieren, das parallel zum Direktor polarisiert ist. Die Löslichkeit des Farbstoffes im Flüssigkristall ist minimal und Konzentrationen bis zu 2% haben keine Auswirkung auf die Eigenschaften der nematischen Phase³¹. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes reorientieren die Farbstoffmoleküle zusammen mit der nematischen Phase, was zur Änderung der optischen Dichte der Schicht beiträgt. Dieses Phänomen wird oft in sogenannten Dichroic Dyed Displays anstatt der Polarisationsfilter für die farbige Informationsdarstellung verwendet²⁷.

1.5.4 Flache Displays

Seit den 60-er Jahren laufen bereits Forschungsarbeiten zu den optischen Eigenschaften flüssigkristalliner Materialien im Hinblick auf ihre Anwendung in optischen Anzeigeelementen als Alternative zu schweren und kostspieligen Kathodenstrahlröhren. Entscheidend für das wirtschaftliche Wachstum der neuen LC-Technologien war vor allem, dass sie von Anfang an einen grundlegenden Vorteil gegenüber den Kathodenstrahlröhren hatten, der von den Märkten des aufkommen-

den Informationszeitalters gefordert wurde: die Tragbarkeit des Bildschirms für mobile Anwendungen.

Ein vollständiges Flüssigkristall-Display (im weiteren LCD nach dem englischen liquid crystal display genannt) besteht aus einer großen Zahl der im Abschnitt 1.5.1 beschriebenen Zellen. Sie werden angesteuert, indem man auf eine Glasscheibe die Zeilenelektroden und auf die andere Glasscheibe die Spaltenelektroden aufbringt, so dass jeder Kreuzpunkt die Adresse eines Bildelementes definiert. Da das Licht von einem Reflektor oder von einer Hintergrundbeleuchtung kommt, funktioniert der Bildschirm wie eine Anordnung winziger elektronisch gesteuerter optischer Schalter³³.

Die scheinbare Einfachheit bedingt jedoch gewisse Einschränkungen. Die Auflösung lässt sich wegen des bauartbedingten Übersprechens nur zur Lasten des Kontrastes verbessern. Um ein Bildelement anzusteuern, legt man zunächst an eine Bildzeile eine Spannung und wählt die Spannung der Spalten dann so, dass an der gewünschten Stelle eine ausreichend hohe Spannung anliegt. Dabei ist jedoch immer auch an nicht angewählten Pixeln eine geringe Spannung vorhanden (Abb. 1.15).

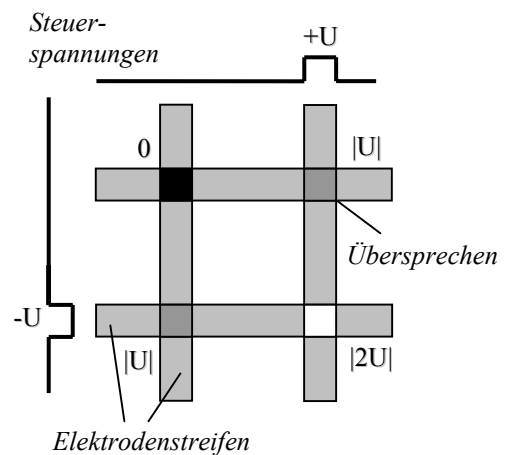


Abb. 1.15 Pixelsteuerungsprinzip in einem LC-Display³²

Um den Kontrast und den Blickwinkel zu steigern, ohne dass die Auflösung darunter leidet, sollten die Adressierung und die optische Funktion der Bildelemente getrennt und einzeln optimiert werden. Solch ein Aktivmatrix-Bildschirm besteht aus einer Anordnung von Transistoren, von denen jeder ein einzelnes Bildelement aktiviert (Abb. 1.16²⁷). Die Bildpunkte selbst arbeiten nach dem Prinzip der verdrillten nematischen (TN) Zelle²⁵. Nur dann, wenn der zugehörige Transistor eingeschaltet ist, kann über die entsprechende vertikale Leiterbahn (die Spalte der Matrix) eine Spannung zur optischen Ansteuerung angelegt werden. Beim ausgeschalteten Transistor lassen sich die anderen Zeilen aktivieren, ohne dass sich dadurch die Spannung des betreffenden Bildelementes verändert. Eine Farbdarstellung lässt sich durch Zusammenfassen der Bildelemente und ihrer zugehörigen Transistoren in Dreiergruppen und durch Einbringen eines Farbfilters vor jedem Element realisieren.

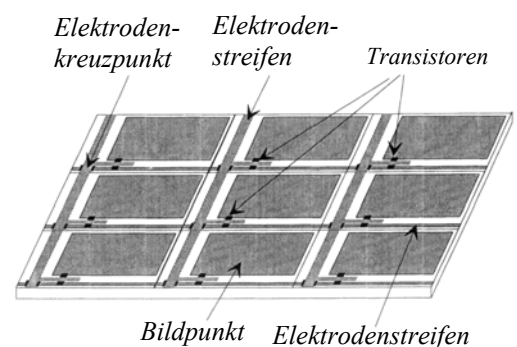


Abb. 1.16 Aufbau eines Aktiv-Matrix Displays²⁷

Die zur Ansteuerung der Aktivmatrix dienenden Dünnschichttransistoren haben ihren Ursprung in der Solarzellen-Technologie und werden TFT nach dem englischen *thin film transistor* bezeichnet. Sie bestehen aus Lagen unterschiedlicher Materialien³³. Zuerst bringt man das extrem glatte Glassubstrat in eine Silan-Atmosphäre, dessen Moleküle durch eine elektrische Entladung ionisiert und zersetzt werden; ihre Bruchstücke schlagen sich dann auf dem Glas als amorphe, wasserstoffreiche Siliziumschicht nieder. Die Wasserstoffatome haben eine wichtige Funktion, offene Bindungen abzusättigen, die ansonsten Elektronen einfangen und den Halbleitereffekt beeinträchtigen würden. Schließlich werden Metallelektroden, Isolatoren und die anderen TFT-Elemente in einem Verfahren aufgebracht, wie es ähnlich auch bei der Herstellung integrierter Schaltkreise eingesetzt wird.

Unter den Flachbildschirmtechnologien hatten 1999 Flüssigkristalltechnologien mit rund 88% Weltmarktanteil und sehr großen Produktionskapazitäten eine dominante wirtschaftliche Bedeutung³⁴. Der Erfolg der Flüssigkristall-Displays (LCDs) hat folgende Ursachen:

- absolut niedrigster Leistungsverbrauch (vor allem im reflektiven Betrieb);
- durch Hintergrundbeleuchtung ist die Helligkeit unabhängig vom Wandler einstellbar;
- Farbeigenschaften vergleichbar mit Kathodenstrahlröhren;
- sehr geringe Bautiefe und Gewicht.

Trotz der während der letzten Jahre erzielten Erfolge bleiben viele Nachteile vorhanden. Dazu zählen vor allem:

- die hohen Herstellungskosten (vor allem bei Aktivmatrix-LCDs)^{**};
- der begrenzte Betrachtungswinkel;
- relativ langsame Schaltzeiten und schlechter Kontrast (ausgenommen Aktivmatrix-LCDs);
- Anwendungen bei extremen Temperaturen nicht möglich.

Neben anderen Faktoren kann die Wechselwirkung der Flüssigkristalle mit der festen Substratoberfläche die elektro-optischen Eigenschaften stark beeinflussen. Auf der einen Seite beeinflusst diese Wechselwirkung mit der speziell vorbehandelten Oberfläche die benötigte Vorzugsrichtung. Andererseits können die flüssigkristallinen Moleküle in unmittelbarer Nähe zu der Elektrodenoberfläche nicht mehr vollständig im elektrischen Feld reorientieren, wie es theoretisch und teilweise experimentell festgestellt wurde,^{85,86} so dass Kontrast und Ablesbarkeit der Anzeigen darunter leiden.

Die der Displaytechnik zugrunde liegende Umorientierung von Flüssigkristallen im elektrischen Feld läuft im Bereich von etwa 10^{-3} - 10^{-6} Sekunden ab. Zum Verständnis des Orientierungs-

^{**} Beim Aktivmatrix-Display entfallen 10% der Kosten auf LC und Substrate, 30% - auf Farbfilter, Polarisatoren und Vergütungsschichten, 60% machen Treiberelektronik, Controller und Hintergrundbeleuchtung.

vorganges wäre es wichtig, den kompletten Bewegungsablauf der einzelnen Molekülsegmente unter dem Einfluss eines elektrischen Steuersignals zu kennen. Die zeitaufgelöste (10^{-5} - 10^{-8} s) Step-Scan FT-IR Spektroskopie mit polarisierter Strahlung ist die aussagekräftigste Untersuchungsmethode zur selektiven Charakterisierung der Orientierung funktioneller Gruppen der Flüssigkristalle während des Einflusses eines externen Feldes.

II FT-IR Spektroskopie

2.1 Einleitung

Die IR-Spektroskopie entwickelte sich dank des hohen Informationsgehaltes eines IR-Spektrums und der Vielfalt der Probenmessung und Substanzpräparation zu einer der wichtigsten Arbeitsmethoden der modernen Analytik und naturwissenschaftlichen Forschung. Die Zusammenhänge zwischen der Frequenzlage von Absorptionsbanden innerhalb eines bestimmten Wellenzahlbereiches des Spektrums und gewissen Strukturgruppen ermöglichen eine direkte Aussage zur Konstitution der Probe. Da die Lage und Intensität der Absorptionsbanden einer Substanz außerordentlich stoffspezifisch sind, lässt sich das IR-Spektrum in ähnlicher Weise wie der Fingerabdruck beim Menschen als charakteristische Eigenschaft zur Identifizierung benutzen³⁵. Die hohe Spezifität beruht auf der guten Reproduzierbarkeit, mit der die Absorptionsmaxima gemessen werden können.

Der Logarithmus des von der Substanz absorbierten Intensitätsanteils der einfallenden IR-Strahlung steht nach dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz^{††} in linearer Abhängigkeit zur Schichtdicke und zur Konzentration der Komponenten der untersuchten Probe. Gestützt auf diese Gesetzmäßigkeiten lässt sich aus dem IR-Spektrum jede Komponente eines Gemisches quantitativ bestimmen, sofern sich eine genügend intensive, spezifische Absorptionsbande finden lässt.

Durch quantitative IR-spektroskopische Messungen lassen sich zeitabhängige Vorgänge verfolgen, wie z.B. chemische Reaktionen^{36,41}, Deformationsphänomene von Polymeren^{37,39} oder Schaltprozesse von Flüssigkristallen^{15,38,39}. Vielfach wurden Geschwindigkeitskonstanten, Gleichgewichtslagen und Aktivierungsparameter bestimmt⁴¹.

Im Rahmen IR-spektroskopischer Messungen kommen unterschiedliche spezielle Techniken zum Einsatz³⁵: reguläre Reflexion, abgeschwächte Totalreflexion, diffuse Reflexion, Emission, Kryomethoden, Polarisationspektroskopie. Die ganze Vielfalt ermöglicht Messungen von Substanzen in allen drei Aggregatzuständen bei verschiedenen Bedingungen, darunter auch extremen Drücken, Temperaturen usw., ohne aufwendige Probenvorbereitung und Wartezeiten.

Die Verwendung von linear polarisierter Strahlung liefert Informationen über die räumliche Orientierung der Moleküle, denn die Dipolmomentänderungen liegen während einer Molekül-

^{††} $\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \alpha \cdot c \cdot d$, wobei I_0 und I die Strahlungsintensitäten vor bzw. nach der zu messenden Probe, d die Schichtdicke, α der Absorptionskoeffizient und A die Absorbanz sind.

schwingung in einer festgelegten Richtung (Abschnitt 2.6). Für anisotrope Substanzen, wie Flüssigkristalle, hat sich die Polarisationspektroskopie als aussagekräftige Methode bewährt. In Verbindung mit zeitaufgelösten Messungen in Transmission und ATR-Technik gestattet sie, komplette Bewegungsabläufe der flüssigkristallinen Moleküle unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes im Zelleninneren und an der Elektrodenoberfläche erfolgreich zu verfolgen und zu charakterisieren^{15,26}.

2.2 Molekülschwingungen

Moleküle lassen sich vereinfacht als eine Ansammlung von Massenpunkten vorstellen, die von elastischen, aber masselosen Federn auf ihren Gleichgewichtslagen gehalten werden. Theoretisch kann ein Molekül aus N Atomen $3N-6$ ^{**} verschiedene Normalschwingungen ausführen, bei denen der Molekülschwerpunkt in Ruhe bleibt⁴⁰. Diese Schwingungen erfolgen unabhängig voneinander und können sich daher mit beliebiger Amplitude und Phase überlagern. Die Frequenzen und Intensitäten der für die Normalschwingungen charakteristischen Absorptionsbanden in den beobachteten IR-Spektren werden durch die Masse und die Natur der Atome, die Elastizität der Bindungen sowie die Bindungswinkel und -längen bestimmt.

Betrachten wir nun einen Massenpunkt der Masse m , der an einer Schraubenfeder befestigt ist (harmonischer Oszillator) (Abb. 2.1a). Die Koordinate x soll die Auslenkung charakterisieren. Die Schwingung dieses Massenpunktes lässt sich durch das Newton'sche Gesetz (Kraft ist gleich Masse mal Beschleunigung) beschreiben:

$$F = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.1)$$

sowie durch das Hookesche Gesetz:

$$F = -f \cdot x \quad (2.2)$$

nach dem die rücktreibende Kraft F der Auslenkung x sowie der Kraftkonstante f der Feder proportional ist. Das negative Vorzeichen erklärt sich dadurch, dass die Kraft der Auslenkung entgegengesetzt wirkt. Bei Kombination beider Gleichungen erhält man:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -f \cdot x \quad (2.3)$$

Diese Differentialgleichung hat als Lösung die Gleichung einer harmonischen Bewegung:

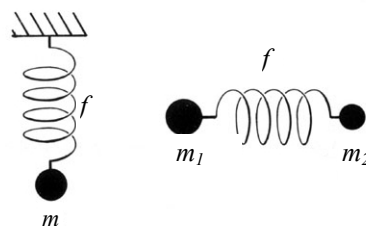


Abb.2.1 Schematische Darstellung eines harmonischen Oszillators⁴¹

^{**} Bei einem linearen Molekül sind es $3N-5$ Schwingungen

$$x = x_0 \cdot \cos 2\pi \cdot \nu \cdot t \tag{2.4}$$

Nach der Bildung der zweiten Ableitung nach der Zeit erhält man:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 \cdot x_0 \cos 2\pi \cdot \nu \cdot t = -4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 \cdot x \tag{2.5}$$

Nach dem Einsetzen dieses Ausdrucks in (2.3) folgt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \tag{2.6}$$

Daraus ergibt sich ν (in Hz, s^{-1}) als Schwingungsfrequenz einer Masse, die an einer elastischen Feder befestigt ist. Betrachtet man die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls mit den Atommassen m_1 und m_2 , so ergibt sich für die Schwingungsfrequenz folgender Ausdruck (Abb. 2.1b):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \tag{2.7}$$

wobei $\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$ die reduzierte Masse ist.

Die Frequenzen ν werden üblicherweise durch Wellenzahlen (cm^{-1}) ersetzt:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{2.8}$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit (in cm/s) und λ die Wellenlänge der anregenden Strahlung (in cm) darstellen.

Da sich bei der Schwingung eines Moleküls sein Schwerpunkt grundsätzlich nicht bewegt, ist die Amplitude der Schwingung beider Atome umgekehrt proportional ihrer Masse:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{m_2}{m_1} \tag{2.9}$$

Die Änderung der potentiellen Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von der Auslenkung kann als Potentialkurve repräsentiert werden (Abb. 2.2). Laut quantenmechanischer Vorstellungen kann das System nur in bestimmten Energiezuständen existieren, wobei bei dem harmonischen Oszillator diese Niveaus equidistant sind:

$$E_i = h \cdot \nu \cdot (v_i + 1/2), v_i = 0, 1, 2, .. \tag{2.10}$$

mit h – die Planck'sche Konstante und v_i – Quantenzahl. Die Quantenzahl $v_i = 0$ entspricht dem Energieminimum, bei dem keine Schwingungsanregung vorhanden ist. Diese sogenannte „zero

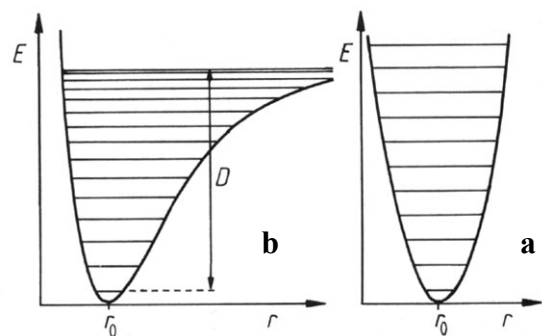


Abb. 2.2 Die Potenzialenergie E eines harmonischen (a) und eines anharmonischen Oszillators (b) als Funktion des Atomabstandes r (D : Dissoziationsenergie)⁴¹

point“ Energie kann dem Molekül auch mit dem Erreichen des absoluten Nullpunktes nicht entnommen werden⁴¹.

Die Schwingungen realer Moleküle zeigen deutliche Abweichungen von der Harmonizität, weil die für die Dehnung und Rückstellung erforderliche Kraft nicht immer gleich groß ist und von dem Abstand zwischen den schwingenden Atomen abhängt. Die Energieniveaus rücken immer näher zusammen je ferner das System vom Minimum der potentiellen Energie liegt (Abb. 2.2). Daher müssen die Energiebeträge mit den höheren Quantenzahlen entsprechend durch Einsetzen einer Anharmonizitätskonstante in die Gleichung (2.10) korrigiert werden.

2.3 Das Infrarotspektrum

Die für die Anregung der Schwingungen erforderlichen Energiebeträge entsprechen genau der Energie der Lichtquanten $h\nu$ im infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung³⁵ (Abb. 2.3 a, b). IR-Absorptionsspektren werden registriert, indem man die Durchlässigkeit einer Probe für elektromagnetische Strahlung bei den verschiedenen Wellenlängen im infraroten Spektralbereich misst (Abb. 2.3c). Die Frequenzen der Absorptionsbanden zeigen direkt die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrund- und –anregungszustand. Der Frequenzbereich, in dem Grundschnwingungen angeregt werden, liegt im Wellenzahlbereich zwischen 200 und 4000 cm^{-1} , was den Wellenlängen zwischen 50 und $2.5\text{ }\mu\text{m}$ entspricht⁴⁰.

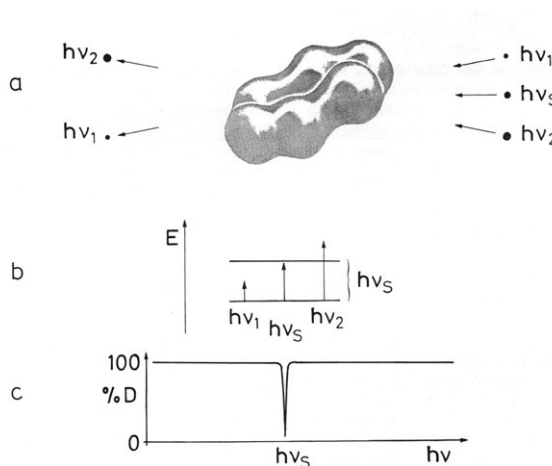


Abb.2.3 Die Absorption eines Energiequantums⁴¹

Normalschnwingungen können nur dann beobachtet werden, wenn während der Schwingung Dipolmomentänderungen induziert werden. Nur dann kann ein elektromagnetisches Strahlungsfeld in Wechselwirkung mit einem Molekül treten, also Energie auf das Molekül übertragen oder von ihm aufnehmen. Die Intensität der Absorptionsbande im Spektrum ist dabei proportional dem Quadrat der Änderung des molekularen Dipolmoments μ mit der Normalkoordinate q , mit der die Auslenkung der Atome vom Minimum der Potentialenergie bei der Schwingung beschrieben wird:

$$I_{IR} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2 \quad (2.11)$$

Schwingungen, die keinen Einfluss auf das Dipolmoment ausüben, sind infrarot-inaktiv, oder „verboten“.

Alle Normalschwingungen können angenähert zwei Schwingungstypen zugeordnet werden: Valenzschwingungen (durch das Symbol ν bezeichnet), bei denen die Atome entlang ihrer Bindungen schwingen, und Deformationsschwingungen, die nur den Bindungswinkel beeinflussen. Die verschiedenartigen Deformationsschwingungen werden durch Namen wie Kipp-, Nick- oder Schaukel-Schwingungen gekennzeichnet. Da die Kraftkonstanten der Deformationsschwingungen wesentlich kleiner sind als die der Valenzschwingungen, werden die Deformationsschwingungen durch etwa halb so große Frequenzen induziert wie die Valenzschwingungen. Die höchsten Schwingungsfrequenzen entsprechen den Valenzschwingungen von Bindungen mit leichten Atomen, die niedrigsten den Deformationsschwingungen der Bindungen schwerer Atome, z.B. der Molekülgerüste^{§§}.

Neben den Grundschiebungen kann man im Spektrum auch Absorptionsbanden beobachten, die durch eine gleichzeitige Anregung zweier oder mehrerer Normalschwingungen hervorgerufen werden. Diese Kombinationsschwingungen können Oberschwingungen oder auch Summen- bzw. Differenzschwingungen sein und treten mit viel niedriger Intensität im Spektrum auf⁴².

2.4 Michelson Interferometer und Fourier Transformation (FT)

Um IR-Spektren registrieren zu können, wird ein Spektrometer benötigt, das über eine Strahlungsquelle, einen Detektor und eine Vorrichtung für die Spektralzerlegung der IR-Strahlung verfügt. Sowohl die Aufnahmetechnik der IR-Spektren, als auch verschiedenste Bauarten der IR-Spektrometer sind umfangreich in der Literatur beschrieben^{35,41,43}. Hier soll dasjenige Verfahren zur Akquisition und Bearbeitung der Spektren ausführlicher erläutert werden, das sich in den letzten Jahren dank der breiten Anwendung von leistungsfähigen Computern in der IR-Spektroskopie am besten etabliert hat und auch in dieser Arbeit ver-

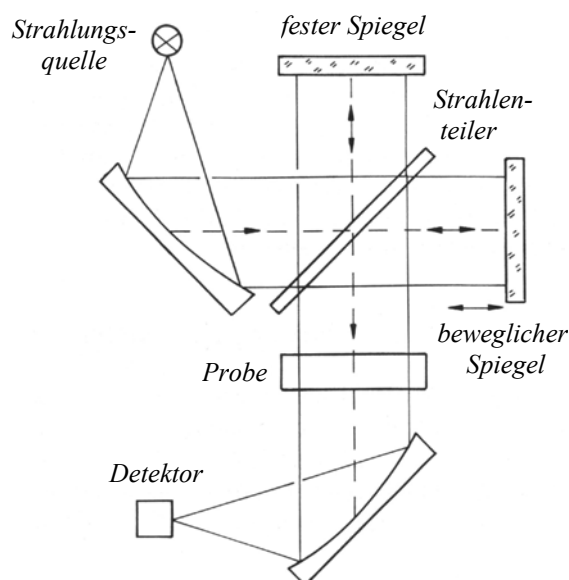


Abb.2.4 Schema eines FT-Spektrometers mit Michelson-Interferometer³⁵

§§ Die Moleküle können auch als starre Einheiten Torsions- und Translationsschwingungen auf ihren Gitterplätzen in Kristallen ausführen. Da die zwischenmolekularen Kraftkonstanten dank der großen Massen der Moleküle wesentlich kleiner sind als die intramolekularen, liegen die Frequenzen im Ferninfrarot-Bereich $10 \dots 200 \text{ cm}^{-1}$.

wendet wurde.

Aus der polychromatischen Strahlung der IR-Strahlungsquelle soll ein schmalbandiger Spektralbereich isoliert werden, die so genannte Spektralzerlegung durchgeführt werden. Dies geschieht im FT-Spektrometer mit Hilfe eines Michelson-Interferometers und einer nachgeschalteten Fourier-Transformation. (Abb. 2.4)³⁵. Die Strahlung wird durch einen halbdurchlässigen Strahlenteiler (engl. Beamsplitter) in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die an einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel reflektiert und nach Rekombination zur Interferenz gebracht werden. Eine Verschiebung des beweglichen Spiegels verändert die optische Weglänge in diesem Interferometerarm, wodurch eine Phasendifferenz zwischen beiden Teilstrahlen und somit eine Änderung der Interferenzamplitude resultiert. Am Detektor wird der Verlauf der Intensität I der Strahlung in Abhängigkeit von der optischen Wegdifferenz x der beiden Spiegel, das sogenannte Interferogramm, registriert:

$$I(x) = I_0 \{1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)\} \tag{2.12}$$

Für eine reale Strahlungsquelle mit mehreren Wellenlängen entspricht das Interferenzmuster der Summe der Cosinus-Signale aller Einzelfrequenzen (Abb. 2.5). Die erhaltenen symmetrischen Interferogramme lassen sich durch Fourier-Transformation (FT) in das Spektrum umrechnen:

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx \tag{2.13}$$

Die Rücktransformation ist ohne Informationsverlust möglich. Die optischen (Streuung, Abweichung von der Parallelität des Strahlbündels) und elektronischen (Detektorrauschen) Effekte können die Qualität der registrierten Interferogramme beeinflussen. Deswegen werden zusätzliche mathematische Korrekturen benötigt⁴³, die allerdings einwandfrei und schnell mit modernen Rechnern durchgeführt werden können.

Das Problem der Ortsbestimmung des Spiegels zur Ermittlung der genauen Wegdifferenz der Teilstrahlen ist elegant mit Hilfe der Interferenzen eines Helium-Neon-Lasers (633 nm) gelöst worden⁴⁰. Die Interferenzmaxima werden während der Verschiebung des Spiegels einzeln gezählt, wobei der Nullpunkt dieser Zählung durch das Interferenzmaximum weißer Strahlung bei der Wegdifferenz $x = 0$ gegeben ist. Damit ist

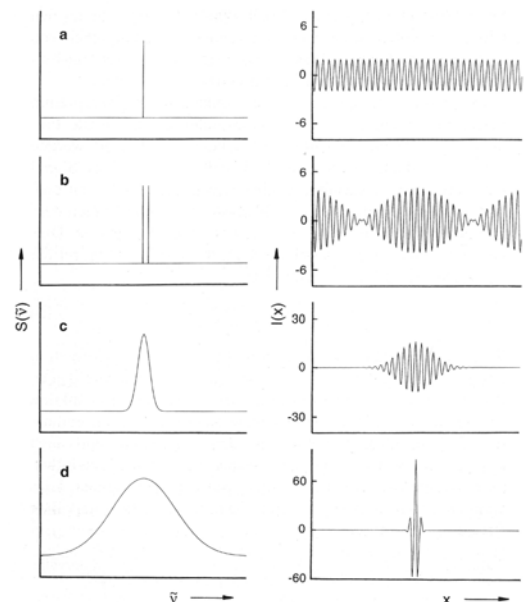


Abb.2.5 Spektren mit den entsprechenden doppelseitigen Interferogrammen³⁵:
 a) monochromatische Strahlung,
 b) zwei schmale Emissionslinien,
 c) bandpassgefilterte Strahlung
 d) breitbandige, thermische Strahlung

eine sehr hohe Reproduzierbarkeit sowie die absolute und relative Genauigkeit der Wellenzahlkala des Spektrums gewährleistet.

Die spektrale Auflösung ist umgekehrt proportional zur maximalen Weglängendifferenz. Es gilt allgemein für die spektrale Auflösung:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2x_{\max}} \quad (2.14)$$

Die Vorteile eines FT-Spektrometers wurden in mehreren Publikationen diskutiert^{44,45}. Hier sollen die drei wichtigsten nur kurz erwähnt werden:

- Multiplex (Fellgett) – Vorteil. Alle Wellenlängen werden gleichzeitig im Interferometer gemessen, während sie in Monochromatoren zeitlich nacheinander detektiert werden. Bei gleicher Spektrenmesszeit kann entsprechend der zu messenden Spektralelemente $N = (\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min}) / \Delta\tilde{\nu}$ eine um den Faktor N längere Messzeit pro Element realisiert werden, womit das Rauschen um den Faktor \sqrt{N} verringert wird.
- Jacquinot – Vorteil. Bei gleicher spektraler Auflösung kann generell der Lichtleitwert eines FT-Spektrometers mit seinen kreisförmigen Blenden um etwa zwei Zehnerpotenzen höher sein als der eines dispersiven Gerätes, das mit zwei Spalten innerhalb des Monochromators ausgerüstet ist⁴⁶.
- Connes – Vorteil. Er hängt mit der hohen Wellenzahlstabilität zusammen, die ein He-Ne-Laser als interne Referenz für jedes Interferogramm liefert.

Es ist zu beachten, dass verschiedene Fehler während der Spektrenaufnahme auftreten, die z.B. durch die thermische Strahlung der Probe, die im Interferometer mitmoduliert wird⁴⁷, oder durch die Defokussierung oder Änderung des optischen Strahlenganges beim Probeeintrag im Vergleich zum leeren Spektrometer³⁵ hervorgerufen werden. Als Fehlerquelle ist auch die nichtlineare Ansprechzeit des Detektors bei größeren Strahlungsintensitäten oder bei Messungen unter der Detektionsgrenze zu erwähnen⁴³.

Obwohl die schnelleren Halbleiter-Detektoren (z.B. HgCdTe (MCT) oder InSb) und Computer die Datenakquisition und –bearbeitung deutlich beschleunigen, wird die Zeit zur Spektrenaufnahme durch die Bewegung der mechanischen Teile des Interferometers im konventionellen Rapid-Scan-Modus limitiert. So liegen die üblichen Spiegelgeschwindigkeiten p_s zwischen 0.05 und 5.0 cm/s. Nach dem Transformieren der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in den akustischen Frequenzbereich^{***} erhält man maximale Sampling-Frequenzen ν_s unter 100 kHz. Daher ist es problematisch, mit dieser Technik schnell ablaufende Prozesse, z.B. Reaktionskinetik (ms bis ns), Elektronentransfer (fs bis

*** Die Gleichung hierfür lautet³⁵: $\nu_s = 2p_s\tilde{\nu}$, p_s ist die Spiegelgeschwindigkeit.

ps), Orientierung von Flüssigkristallen (ms bis μ s), zu untersuchen. Als mögliche Lösung dafür wurde die zeitaufgelöste Step-Scan FT-Spektroskopie (S^2 FT-Spektroskopie) vorgeschlagen^{39,48}, bei der die Datenakquisition durch einen anderen Algorithmus erfolgt, der im nächsten Abschnitt erklärt werden soll.

2.5 Step-Scan FT-IR Spektroskopie

Die FT-IR Spektroskopie im Step-Scan Modus genießt gegenüber den Messungen mit einem dispersiven Spektrometer dieselben Vorteile, die bereits im vorherigen Abschnitt aufgelistet wurden. Im Gegensatz zur Rapid-Scan Technik erfolgt hier aber die Bewegung eines Interferometerspiegels, wie bereits dem Namen „Step-Scan“ zu entnehmen ist, schrittweise. Dabei wird der Spiegel auf bestimmten Positionen angehalten, so dass die optische Wegdifferenz der zwei Teilstrahlen im Interferometer in dieser Zeit konstant bleibt.

Man unterscheidet generell zwischen der „zeitaufgelösten“ oder „Zeit-Domäne“ Spektroskopie, bei der das Ansprechen des untersuchten Systems auf die externe Anregung als Funktion der Zeit gemessen wird, und der „phasenaufgelösten“ oder „Frequenz-Domäne“ Spektroskopie, bei der die Phase des Systems mit der externen Anregung verglichen wird³⁹. Während der phasenaufgelösten Messung wird der Interferometerspiegel an der fixierten Position mit kleiner Amplitude zur Schwingung gebracht, was zur Auflösung der relativen Phasen der IR-Signale erforderlich ist⁴⁸. In den Zeit-Domäne-Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erleidet der Spiegel keine zusätzlichen Oszillationen und wird durch eine externe Triggerungseinheit oder intern über das Spektrometer gesteuert.

Die Anwendung dieser Aufnahmetechnik bringt einen entscheidenden Vorteil – die erreichbare Zeitauflösung wird nun durch die Detektorelektronik und die elektronische Bandbreite des Analog-Digital-Wandlers (engl. analog-to-digital-converter (ADC)) bestimmt und nicht mehr durch die Spiegelgeschwindigkeit oder andere mechanische Spektrometerteile⁴⁸.

Die Hauptvoraussetzung für jede Step-Scan Messung ist die Periodizität des untersuchten Prozesses³⁹. Ein periodisches Experiment wird gestartet und gleichzeitig wird das IR-Signal in sehr kurzen Zeitabständen detektiert (ms bis ns), wobei der bewegliche Spiegel auf derselben Position

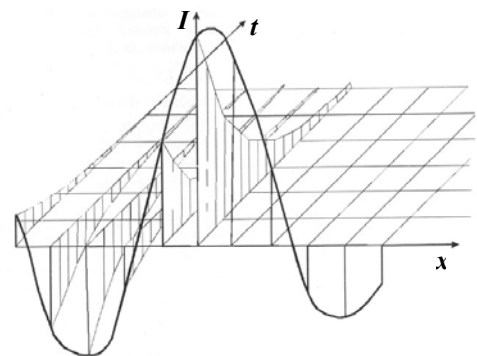


Abb. 2.6 Visualisierung der Datenakquisition im Step-Scan Modus. Die Signallintensität I wird an jedem Datenpunkt x als Funktion der Zeit t registriert⁴⁸.

stehen bleibt. Nachdem das Experiment durchlaufen ist, wird der Spiegel zur nächsten fixierten Position geschoben, und der gesamte Vorgang wird wiederholt^{†††}. Auf diese Weise wird das komplette Interferogramm aufgenommen, wie es schematisch die Abbildung 2.6 darstellt. Als Beispiel wird hier ein exponentiell ablaufender Prozess illustriert, wobei x und t die optische Wegdifferenz bzw. die Zeit darstellen.

Nachdem die Datenakquisition abgeschlossen ist, erfolgt die Umorientierung der gewonnenen Daten so, dass für jeden Zeitpunkt t alle x -Werte zu einem Interferogramm zusammengefasst werden (Abb. 2.7). Nach erfolgter Fourier-Transformation liegt demnach eine Zahl von N Spektren vor, die den zeitlichen Verlauf des Prozesses charakterisieren.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis (SNV) zu verbessern, wird an jeder Spiegelposition der experimentelle Vorgang zusätzlich mehrmals wiederholt. Die so gewonnenen Daten werden addiert und anschließend gemittelt. Durch die Bildung des Mittelwertes aus N Prozessdurchgängen bringt diese Methode eine Verbesserung des SNV um den Faktor

$$\sqrt{N}^{15}.$$

Weiterhin sind einige Überlegungen erforderlich, die für die Durchführung der Step-Scan Messungen wichtig sind und unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Die Zahl der Interferogramm-Punkte ist von der spektralen Auflösung und Akquisitionstechnik (doppelseitig/einseitig) abhängig⁴³. Bei sehr rasch ablaufenden Prozessen ist es sinnvoll diese Zahl zum Minimum zu bringen, ohne dass die spektrale Information dadurch verfälscht wird. Es kann auf zwei verschiedene Wege realisiert werden. Zum einen können nur einseitige Interferogramme gemessen werden, was aber deren Symmetrie negativ beeinflusst und zu Informationsverlusten und stärkerem Rauschen führen kann. Zum zweiten wird ein sogenanntes „Under-sampling“ verwendet. Dabei wird die Zahl der registrierten Interferogramm-Punkte vermindert, indem nur jedes zweite, dritte oder vierte Interferenzmaximum des HeNe-Lasers benutzt wird, um die Position des Spiegels und den korrekten spektralen Bereich zu bestimmen⁴⁸. Dabei wird der zu registrierende Spektralbereich von 0 - 15800 cm^{-1} (0 - 632 nm) entsprechend auf 0 - 7900 cm^{-1} (0 - 1264 nm), 0 - 5266 cm^{-1} (0 - 1900 nm) usw. reduziert. Es muss aber zur Kenntnis genommen

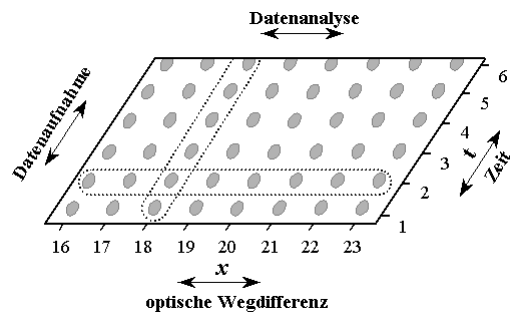


Abb.2.7 Ausschnitt aus einer 2-D Datenmatrix nach der Step-Scan Messung. Die Datenakquisition erfolgt entlang der Kolonnen, die Analyse dagegen entlang der Zeilen

^{†††} Hier wird verständlich, warum nur ein periodischer Prozess gemessen werden kann: das Experiment muss so oft neu gestartet werden, um jeden Interferogramm-Punkt registrieren zu können.

werden, dass Artefakte auf Grund einer verfälschten spektralen Position vorkommen können, wenn man einen breiteren Spektralbereich beobachten möchte, ohne dabei die Aufnahmezeit zu erhöhen.

Die Präzision der Spiegelposition und deren Stabilität während der Messung gehören zu den wichtigen Voraussetzungen erfolgreicher Step-Scan Messungen. Ein Positionsfehler Δx hat dabei folgende Auswirkung auf das Signal/Rausch-Verhältnis:

$$SNV = \frac{4}{\Delta x \tilde{\nu}} \quad (2.15)$$

Zu den besten Positionierverfahren zählt das Bewegen des Spiegels durch einen Linear-motor. Der Spulenstrom wird mit Hilfe des Laser-Referenzsignals elektronisch gesteuert; die stetige elektronische Kontrolle der Spiegelposition macht die zusätzliche mechanische Dämpfung zur Stabilisierung des Spiegels nicht mehr erforderlich.

Die hohe Positionierungsstabilität stellt entsprechende Anforderungen an die Umgebung des Spektrometers. Ein stabiler, schwingungsgedämpfter Stellplatz und die Abschirmung mikrophonischer Effekte gelten als Grundvoraussetzung für jede Messung. Insbesondere bei langen Messzeiten steigt die Wahrscheinlichkeit, dass eine externe Störung die gesamte Messung vernichtet, indem sie durch das Umrechnen der Daten alle neu berechneten Interferogramme trifft. Deswegen wird die Minimierung der Messzeit unter anderen Faktoren für sehr wichtig gehalten¹⁵.

2.6 FT-IR Spektroskopie mit linear polarisierter Strahlung

Die Absorption der IR-Strahlung ist als Folge der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Vektor \mathbf{E} der Strahlung und dem Übergangsmoment \mathbf{M} , der die Richtung des Dipolmoments der betreffenden Funktionalität während der Schwingung relativ zu den Normalkoordinaten darstellt, zu betrachten. Wird für die Spektrenaufnahme linear polarisierte Strahlung verwendet (Abb. 2.8), bei der die Schwingungsebenen der elektri-

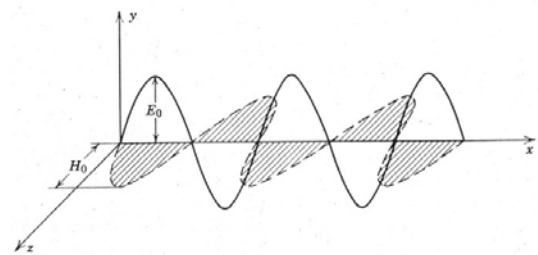


Abb. 2.8 Schwingungen des elektrischen (\mathbf{E}) und magnetischen (\mathbf{H}) Vektors bei linear polarisierter Strahlung

sehen \mathbf{E} und magnetischen \mathbf{H} Feldkomponenten im Gegensatz zum chaotischen ständigen Wechsel der Schwingungsrichtung dieser Vektoren bei unpolarisierter Strahlung im Raum festgelegt sind, so ist die Absorbanz A einer Absorptionsbande im IR-Spektrum proportional zum Skalarprodukt von \mathbf{M} und \mathbf{E} ⁴⁹:

$$A \propto \sum (\mathbf{M} \cdot \mathbf{E})^2 \propto \sum (ME)^2 \cos^2 \gamma \quad (2.16)$$

wobei α den Winkel zwischen dem Übergangsmoment und dem elektrischen Feldvektor definiert. Aus der Gleichung folgt, dass die Absorbanz ihren maximalen Wert dann erreicht, wenn \mathbf{M} und \mathbf{E} parallel zueinander stehen.

Bei isotropen Substanzen ist die Absorption von IR-Strahlung von ihrer Polarisationsrichtung unabhängig, denn die Moleküle sind chaotisch angeordnet und tragen alle gleichmäßig zum Absorbanzwert bei. Bei anisotropen Medien (Kristalle, orientierte Polymere, Flüssigkristalle) liegen bestimmte Dipolmomentänderungen während der Schwingung in einer definierten Richtung. Solche Schwingungen lassen sich daher nur anregen, wenn die IR-Strahlung auch in dieser Richtung polarisiert ist. Daher lassen sich Intensitätsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Polarisationsebene im Hinblick auf die molekulare Orientierung ausführen³⁵.

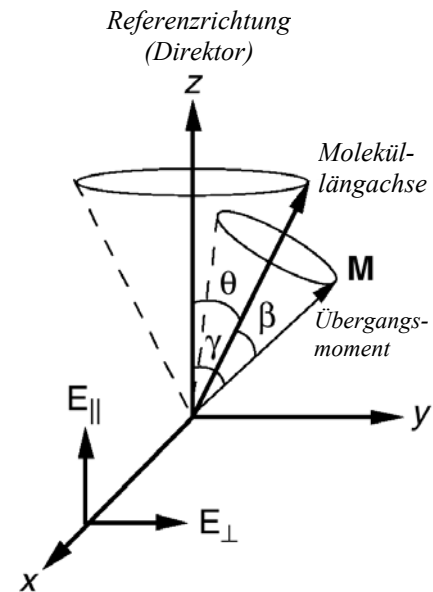


Abb. 2.9 Uniaxiales Modell zur Bestimmung der molekularen Orientierung der verschiedenen Segmente eines Moleküls⁴⁹

Die richtungsabhängige Intensität von Absorptionsbanden wird gemessen, indem man die IR-Spektren mit linear polarisierter Strahlung mit dem Feldvektor einmal parallel (p) und einmal senkrecht (s) zur Referenzrichtung^{†††} der untersuchten Probe aufnimmt (Abb. 2.9). Dieses Experimentierverfahren wird Infrared Linear Dichroism (IRLD) genannt und findet breite Anwendung für die Untersuchungen anisotroper Materialien. Die Parameter, die die Orientierungsgüte der Moleküle beschreiben, sind das dichroitische Verhältnis R :

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.17)$$

und die dichroitische Differenz:

$$\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (2.18)$$

wobei A_{\parallel} und A_{\perp} die integralen oder Peak-Intensitäten der Absorptionsbanden im Spektrum wiedergeben, die mit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung parallel und senkrecht zur Referenzrichtung registriert worden sind.

Um die Anisotropie flüssigkristalliner Systeme zu beschreiben, wird oft der von Maier und Saupé⁵ eingeführte Ordnungsparameter S verwendet. Für die hier untersuchten Substanzen gilt das

^{†††} Als Referenzrichtung dient z.B. die Streckrichtung in Polymeren, die optische Achse in Flüssigkristallen usw.

uniaxiale Orientierungsmodell, bei dem eine Rotationssymmetrie um die Referenzrichtung vorhanden ist. Eine schematische Darstellung für uniaxial orientierte Systeme ist in Abb. 2.9 gegeben. Für die Orientierungsfunktion (Ordnungsparameter S) einer funktionellen Gruppe mit dem Übergangsmoment \mathbf{M} gelten folgende Gleichungen⁴⁹:

$$P\langle \cos \gamma \rangle = \frac{(R-1)}{(R+2)} = \frac{\Delta A}{3A_0} \quad (2.19)$$

wobei $A_0 = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3}$ die sogenannte Strukturabsorbanz, γ der Winkel zwischen dem jeweiligen

Übergangsmoment und der Referenzrichtung (z.B. dem nematischen Direktor) sowie Θ der Winkel der Moleküllängsachse und der Referenzrichtung sind,

und

$$S = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \Theta \rangle - 1) = \left(\frac{R-1}{R+2} \right) \left(\frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \right) \quad (2.20)$$

So liefert eine perfekt parallele Ausrichtung ($\Theta = 0^\circ$) den Wert von $S = 1$ und $S = -0.5$ steht für eine perfekt senkrechte Orientierung ($\Theta = 90^\circ$). $S = 0$ beschreibt eine makroskopisch isotrope Probe oder entspricht dem „magischen“ Winkel von $\Theta = 54.7^\circ$.

IR-dichroitische Untersuchungen haben bei orientierten Polymeren und Kristallen ein breites Anwendungsgebiet gefunden^{37,50-53}. Diese Methode bietet die einzigartige Möglichkeit, die Orientierung einzelner funktioneller Gruppen oder kompletter molekularer Segmente zu bestimmen. IRLD hat sich erfolgreich für Orientierungsuntersuchungen von Flüssigkristallen bewährt, wobei die Untersuchungen sowohl durch statische Orientierungsmessungen als auch durch zeitaufgelöste Experimente zur Orientierungsdynamik unter dem Einfluss externer Felder durchgeführt wurden. Neben Messungen im Transmissionsmodus wurde auch die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) erfolgreich eingesetzt, um die Orientierung von anisotropen Proben an der Oberfläche zu untersuchen⁵⁴⁻⁵⁶.

2.7 FT-IR Spektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR)

2.7.1 Einführung

Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (engl. attenuated total reflection) zählt zu den leistungsfähigsten und elegantesten Methoden der modernen Spektroskopie, die eine zerstörungsfreie Untersuchung von Oberflächen ermöglicht. Daher können auch dicke, IR-undurchlässige Proben bezüglich ihrer Oberflächen untersucht werden (Kunststoffoberflächen, Lacke, Papier, Fa-

sern usw.), die Oberflächeneffekte können aufgedeckt und optische Konstanten berechnet werden^{57,58}.

Obwohl die Totalreflexion von Licht und die damit verbundene Theorie des Elektromagnetismus beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium bereits seit Newton bekannt ist, wurde das für die ATR-Spektroskopie verantwortliche Phänomen erst 1947 von Goos und Hähnchen entdeckt⁵⁹. Trifft die Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit dem Brechungsindex n_2 (Abb. 2.10), so wird die gesamte Strahlung in das dichtere Medium zurückreflektiert, wenn der Einfallswinkel θ den Grenzwinkel der Totalreflexion θ_c übersteigt. Dieser Winkel wird als kritischer Winkel bezeichnet und kann mit dem Snellius'schen Gesetz bestimmt werden⁶⁰:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.21)$$

Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber etwas in das optisch dünnere Medium ein und wird geringfügig versetzt, wobei dieser Versatz D des Strahles weniger als eine Wellenlänge beträgt. Wird die ins optisch dünnere Medium eingedrungene elektromagnetische Strahlung absorbiert, dann ergeben sich ähnliche spektrale Abhängigkeiten wie bei Transmissionspektren. Die ersten Experimente mit der Anwendung der ATR-Technik für absorbierende Stoffe gehen auf die Arbeiten von Harrick⁶¹ und Fahrenfort⁶² zurück, die Polymerfilme untersucht haben. Die ausführliche Theorie und diverse Applikationen dieser Methode wurden hervorragend in den Monografien von Harrick⁶³ und Mirabella⁵⁸ verfasst.

2.7.2 Abklingende (evaneszente) Welle

Der Effekt der Totalreflexion beruht nach der Maxwell'schen Theorie⁶⁴ auf einer querge-dämpften Oberflächenwelle, die an der Phasengrenze zum nicht absorbierenden optisch dünneren

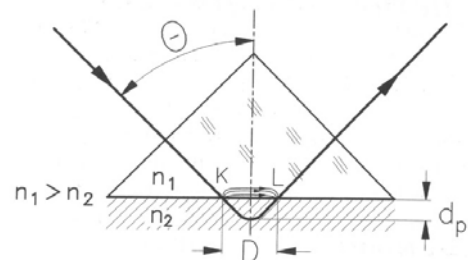


Abb.2.10 Schematische Darstellung der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen optisch dichtem (n_1) und optisch dünnerem Medium (n_2). D – Versatz des Strahles, d_p – Eindringtiefe, θ – Einfallswinkel^{59,63}

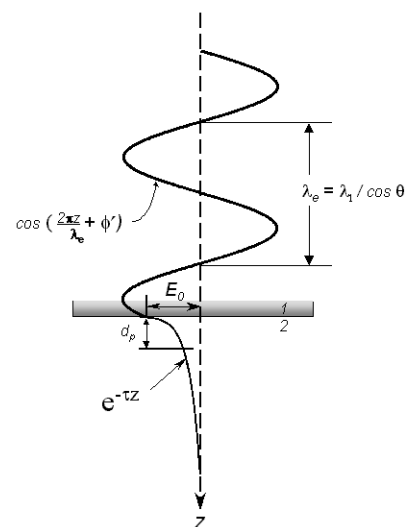


Abb.2.11 Die Feldamplitude der evaneszenten Welle bei Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren und dünneren Medium⁶³

Medium während der Reflexion entsteht und elektromagnetische Energie in dieses Medium transportiert. In der Phasengrenzfläche etabliert sich ein elektromagnetisches Feld, dessen elektrische Amplitude E exponentiell mit der Entfernung von der Phasengrenze abnimmt (Abb. 2.11)⁶³:

$$E = E_0 e^{-\tau z} \tag{2.22}$$

mit
$$\tau = \frac{2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - n_{21}^2)}}{\lambda}; \quad n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \tag{2.23}$$

Die evaneszente Welle hat elektrische Feldkomponenten in allen drei Raumrichtungen und existiert in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze (Abb. 2.12). Dadurch kann die Strahlung mit den Dipolen in allen drei Raumrichtungen in Wechselwirkung treten. Der als Versatz D oben definierte Begriff ist der Anwesenheit des Energietransports entlang der x -Koordinate zu verdanken.

Um die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes abzuschätzen, wurde der Parameter *depth of penetration* d_p , eingeführt, bei der die Feldamplitude auf den $1/e$ -Wert der Größe in der Phasengrenze abfällt⁵⁸:

$$d_p = \frac{1}{2\pi \tilde{\nu} n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - n_{21}^2)}} \tag{2.24}$$

Da die Amplitude der evaneszenten Welle bei dieser Eindringtiefe immer noch etwa 37% des Anfangswerts E_0 beträgt, ist die tatsächliche Eindringtiefe (engl. *sampled depth*) größer und liegt etwa bei einem um 30% höherem Wert⁶⁵. Mirabella⁶⁶ gibt zwar für die tatsächliche Eindringtiefe den dreifachen Wert von d_p an, betont aber, dass die meist wichtige spektrale Information von der oberflächennahen Schicht kommt, bei der die Feldamplitude den maximalen Wert hat.

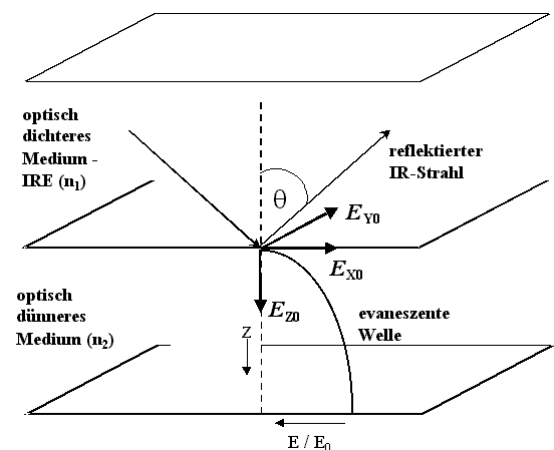


Abb. 2.12 Elektrische Feldamplituden der evaneszenten Welle bei der Totalreflexion⁵⁸

2.7.3 Absorbierende Medien

Betrachtet man ein realistisches ATR-System bestehend aus einem Internen Reflexionselement (IRE – optisch dichteres Medium) und einem absorbierenden optisch dünneren Medium, so gilt für den Intensitätsverlust des Lichtstrahles per Reflexion:

$$R = \frac{I}{I_0} \tag{2.25}$$

Für die Totalreflexion erhält man bei $I = I_0$ den Wert $R = 1$. Weicht der Parameter R von 100% wegen der auftretenden Absorption ab, so spricht man von abgeschwächter Totalreflexion.

Analog zur normalen Transmission gilt auch für ATR-Messungen mit einfacher Reflexion:

$$R = e^{-\alpha d_e} \tag{2.26}$$

wobei der Absorptionskoeffizient α (cm^{-1}) den für die Transmissionsspektroskopie identischen Parameter darstellt. Die effektive Probendicke d_e ist als die Schichtdicke im Transmissionsexperiment zu verstehen, bei der die gleiche Bandenintensität wie im ATR-Modus gemessen wurde⁶⁷. Die Gleichung (2.26) gilt nur für schwach absorbierende Substanzen mit $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ⁶³, zu denen die meisten Polymere und auch Flüssigkristalle zählen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in mehreren Studien, wie z.B. von Fahrenfort⁶², Mirabella⁵⁶ und anderen, nachgewiesen.

Der Absorptionskoeffizient α steht mit dem komplexen Brechungsindex

$$\hat{n} = n(1 + i\kappa) \tag{2.27}$$

über den Absorptionsindex κ in folgender Beziehung:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{2.28}$$

Die Verknüpfung der effektiven Schichtdicke d_e mit der Probendicke d im Transmissionsmodus ermöglicht einen direkten Vergleich der aus den Messungen erhaltenen spektralen Daten. Zum Berechnen von d_e sollen zuerst die entsprechenden Feldamplituden der evaneszenten Welle abgeleitet werden. Wir betrachten die Probe mit einer

sogenannten halb-unendlichen (semi-infinite) Schichtdicke, so dass die Amplitude des Feldes in der Probe 0 erreicht. Die Feldamplituden sind von der Polarisationsrichtung abhängig. Für die s-polarisierte Welle ist nur eine Feldkomponente E_{Y0} senkrecht zur Einfallsebene vorhanden (Abb.2.12). Die p-polarisierte Welle trägt in sich zwei orthogonale Komponenten E_{X0} und E_{Z0} , die sich an der Phasengrenze zur elliptisch polarisierten Welle verbinden. Die Abhängigkeit der Feldamplituden vom Einfallswinkel der Strahlung ist in der Abb. 2.13 dargestellt. Berücksichtigt man die entsprechenden Gleichungen⁵⁸, so erhält man die effektive Schichtdicke für s- und p-Polarisation:

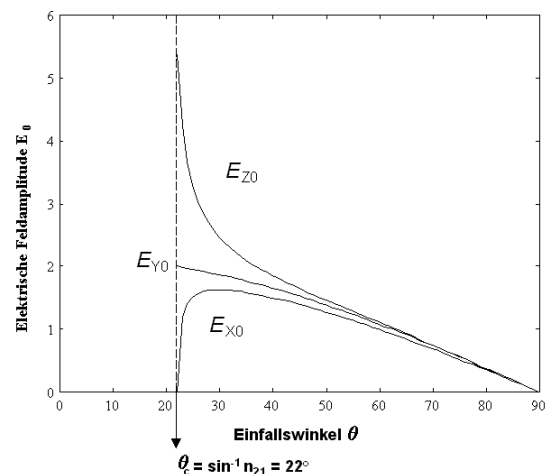


Abb. 2.13 Elektrische Feldamplituden der evaneszenten Welle an der Grenze zwischen optisch dichterem Medium (Ge, $n_1=4$) und optisch dünnerem Medium (LC, $n_2=1.5$)⁵⁸

$$d_{e\perp} = \frac{n_{21} \cdot \lambda \cdot \cos \theta}{\pi \cdot n_1 (1 - n_{21}^2)^{1/2} \cdot [\sin^2 \theta - n_{21}^2]^{1/2}} \tag{2.29}$$

und

$$d_{\text{ell}} = \frac{n_{21} \cdot \lambda \cdot (2 \sin^2 \theta - n_{21}^2) \cdot \cos \theta}{\pi \cdot n_1 \cdot (1 - n_{21}^2) \cdot [(1 + n_{21}^2) \cdot \sin^2 \theta - n_{21}^2] \cdot (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (2.30)$$

Für unpolarisierte Strahlung gilt: $d_{\text{eu}} = \frac{d_{\text{ell}} + d_{\text{e}\perp}}{2}$ (2.31)

Aus den Gleichungen kann entnommen werden, dass die effektive Schichtdicke mit steigender Wellenlänge zunimmt, was zur Erhöhung des spektralen Kontrastes im langwelligen Spektralbereich führt. Ein sich dem Wert 1 näherndes Brechungsindexverhältnis erhöht auch den spektralen Kontrast im ATR-Spektrum. Es müssen aber die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex und seine starke Dispersion in der Nähe einer Absorptionsbande bei der Auswertung und Interpretation von ATR-Spektren beachtet werden.

2.7.4 Interne Reflexionselemente (IRE)

Es gibt verschiedene Reflexionskristalle, die vielfältige Probenapplikationen ermöglichen. So sind außer Prismen und prismenähnlichen Kristallen auch trapezförmige Kristalle in Gebrauch⁶³ (Abb. 2.14). Der auf die Seitenfläche des IRE auftreffende IR-Strahl wird mehrfach im Kristall hin und her reflektiert, so dass sich durch diese Mehrfachreflexion die Intensitäten der Absorptionsbanden addieren und zu einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis beitragen. Für Flüssigkeitsmessungen ist ein zylinderförmiger, an beiden Seiten kegelförmig angespitzter ATR-Kristall geeignet. Neuerdings ist Zubehör erhältlich, das einen variablen Reflexionswinkel ermöglicht, ohne dass das IRE ausgetauscht werden muss (Abb. 2.14 unten rechts).

Für eine gute Qualität der ATR-Spektren ist es enorm wichtig, einen guten optischen Kontakt der Probe mit dem IRE zu realisieren. Kleine Verunreinigungen, sowie Luftbläschen können erhebliche Verfälschungen der spektralen Information verursachen. Die Güte des Kontaktes kann mit Hilfe der Gleichung $2 \lg R_{\perp} = \lg R_{\parallel}$ (2.32) für eine isotrope Probe bei einem Einfallswinkel von 45° geprüft werden⁵⁴.

Das Beer'sche Gesetz gilt in der ATR-Spektroskopie nur für Substanzen, deren Absorptionskoeffizient α den Wert 10000 cm^{-1} nicht übersteigt. Ob die Intensitäten der Absorptionsbanden sich im ATR-Spektrum immer noch im linearen Bereich befinden, wird am einfachsten nach demselben Prinzip mit Hilfe der Gleichung (2.32) durchgeführt⁶⁸.

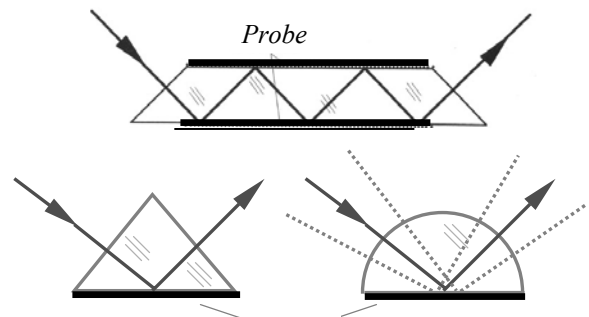


Abb. 2.14 Verschiedene Reflexionselemente (IRE) für die ATR-Spektroskopie

Für unsere Untersuchungen an nematischen Flüssigkristallen hat sich ein Germanium-Kristall in Halbkugelform als beste Alternative bewährt. Experimente einer Vorgängerarbeit²⁶ haben gezeigt, dass die einfache Reflexion die Quantifizierung der Ergebnisse erleichtert. Bei mehrfacher Reflexion ist nicht immer sichergestellt, ob an jeder Reflexionsposition dieselben Bedingungen herrschen. Außerdem geht zu viel Strahlung durch Streuung verloren. Bei der Halbkugel kann außerdem der Einfallswinkel beliebig variiert werden, so dass verschiedene Oberflächenschichten der Probe mit dem Ziel einer Tiefenprofilierung untersucht werden können.

III Schwingungsspektroskopie von Flüssigkristallen

Die elektro-optischen Effekte in der flüssigkristallinen Phase lassen sich mit unterschiedlichen Methoden untersuchen. Die Änderung der Doppelbrechung bedingt durch das Anlegen eines externen Feldes kann mit Hilfe der sichtbaren Mikroskopie beobachtet werden; die mittlere Orientierung der Moleküle (des nematischen Direktors) lässt sich mit statischen IR-spektroskopischen Messungen (wie im Kap. II beschrieben) erfolgreich bestimmen. Aussagen zur kompletten Reorientierungsdynamik von Flüssigkristallen auf molekularer Ebene kann die zeitaufgelöste IR-Spektroskopie liefern. Der zeitaufgelöste Spektrensatz trägt sowohl die spektrale Information über die gemittelte Orientierung der Moleküle als auch über den zeitlichen Verlauf des Reorientierungsprozesses. Mit der Entwicklung der zeitaufgelösten FT-IR Spektroskopie, vor allem der Step-Scan Technik, sind mehrere Publikationen erschienen, in denen die Reorientierungsdynamik der nematischen Flüssigkristalle analysiert wurde. Besonderes Augenmerk hat man auf die Differenzierung der Beweglichkeit einzelner molekularer Segmente gelegt. Grundsätzlich existieren zwei Meinungen zu dieser Fragestellung - eine Gruppe der Autoren⁶⁹⁻⁷⁷ sieht keinerlei Unterschiede in der Mobilität der verschiedenen Molekülsegmente; andere Wissenschaftler^{78-80,82} differenzieren die Reorientierung der starren Einheit Mesogen und der aliphatischen Kette. Einige wenige Arbeiten⁸³⁻⁸⁶ beschäftigten sich mit den Prozessen an der Phasengrenze festes Substrat – Flüssigkristall und haben die Technik der Abgeschwächten Totalreflexion für die Untersuchungen der statischen Orientierung und der Reorientierungsdynamik flüssigkristalliner Moleküle in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche herangezogen.

Die Arbeiten von Kaito et. al.⁶⁹ und Toriumi et. al.⁷⁰ gehören zu den ersten, die die Reorientierung des nematischen 4-n-Pentyl-4'-Biphenyls (5CB) (Polyvinylalkohol (PVA) als Orientierungsschicht) mittels zeitaufgelöster FT-IR Transmission-Spektroskopie untersucht haben. Der sogenannte homogen-homöotrop-Übergang (engl. homogeneous-to-homeotropic-transition) kann als eine Drehung des nematischen Direktors um 90 Grad in der Ebene, die ausschließlich durch die Anfangsorientierung und die Richtung des elektrischen Feldvektors bestimmt wird, dargestellt werden. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist temperatur- und spannungsabhängig und liegt im Bereich von 5 bis 15 ms. Eine Induktionsperiode am Anfang der Reorientierung wurde beobachtet. Der komplette Reorientierungsprozess kann keinem Molekül, sondern nur der kollektiven Bewegung einer flüssigkristallinen Domäne zugewiesen werden.

In den Experimenten von Sugisawa⁷¹ wurde die Rapid-Scan FT-IR Spektroskopie für Untersuchungen von nematischem 4-Pentyl-(4-Cyanophenyl)-Cyclohexan (PVA als Orientierungsschicht) verwendet. Die Reorientierung nach dem Einschalten des elektrischen Feldes verlief auch mit einer Induktionsperiode von ca. 8 ms und betrug etwa 10-20 ms. Die Cyanophenyl-Gruppe bewegte sich als starre Einheit. Steigende Temperatur bewirkte eine Abnahme der Ansprechzeit der untersuchten Substanz.

Zahlreiche Untersuchungen des nematischen p-Cyanophenyl-p-n-Hexylbenzoates (6CPB) und des p-Cyanophenyl-p-n-Heptylbenzoates (7CPB) (Polyimid als Orientierungsschicht) in unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass die untersuchten Substanzen bei den aktuellen experimentellen Bedingungen als starre Einheiten reorientieren^{38,72-74}. Steigende Temperatur und steigende elektrische Feldstärke bewirkten eine Zunahme der Reorientierungsgeschwindigkeit^{15,26}. Die Vororientierung und die Temperatur haben keinen Einfluss auf die Rückstellung der Moleküle in den Ausgangszustand mit den Längsachsen parallel zu den Elektrodenebenen^{38,53}.

Toriumi et al.⁷⁵ haben in der Relaxationsphase von 5CB (vororientiert auf einer PVA-Schicht) nach dem Abschalten eines elektrischen Pulses von 20 V zwei Komponenten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten entdeckt. Die schnellere Komponente wurde der Relaxation oberflächennaher Moleküle, die stark an der Oberfläche der Elektroden verankert sind, zugeordnet. Die langsamere entspricht der Relaxation von Bulk-Molekülen. Bei der niedrigen Spannung von 4 Volt wurde nur eine langsame Komponente beobachtet. Die Messungen wurden allerdings im Transmissionsmodus durchgeführt.

In einer Arbeit von Koenig et al.⁷⁶ wurde die Wechselwirkung flüssigkristalliner Moleküle mit unterschiedlichen Orientierungsschichten wie Polystyrol, Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylphenol, Bisphenol-A-Polycarbonat und Polyvinylchlorid (PVC) untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Reorientierungsgeschwindigkeit von 5CB von der chemischen Struktur des Polymers der Orientierungsschicht abhängt. Als Ursache dafür wurde eine unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen dem Flüssigkristall und der Orientierungsschicht vorgeschlagen. Die FT-IR spektroskopischen Messungen haben zusammen mit den semiempirischen Auswertungen der lokalen Dipole der Polymerschichten gezeigt, dass die Dipol-Dipol Wechselwirkung eine dominierende Rolle spielt, während keine Hinweise auf die Bildung von Wasserstoff-Bindungen existieren.

Die FT-IR spektroskopischen Untersuchungen von 5CB, die im Mikrosekundenbereich durchgeführt wurden⁷⁷, liefern die gleichen Ansprechzeiten für das Mesogen und die

aliphatische Kette. Es wird behauptet, die Unterschiede könnten sichtbar werden, sobald die Schaltzeiten der Flüssigkristalle unter $10 \mu\text{s}$ liegen.

Zur zweiten Gruppe zählen die Arbeiten von Urano et al.^{78,79}, die die Reorientierungsdynamik von dem auf einer Polyimid-Schicht vororientierten 5CB untersucht haben. Es wurde festgestellt, dass sich die Pentylkette am Anfang der Reorientierung schneller als der mesogene Teil des Moleküls bewegt. Das wurde auf die interne Rotation um die C(Biphenyl) – C(Pentyl) Bindung zurückgeführt. Außerdem sollen die oberflächennahen Moleküle beim Abschalten des elektrischen Feldes angeblich langsamer als die Bulk-Moleküle in die Ausgangsposition relaxieren. Diese Annahme kann bezweifelt werden, da die homogene Vororientierung auf der Polyimid-Schicht durch starke Wechselwirkung mit den oberflächennahen Molekülen verursacht wird und eine stärkere Verankerung dieser Moleküle an der Oberfläche der Elektroden vermuten lässt.

Gregoriou et al.⁸⁰ und Nakano et al.⁸¹ haben mit der Technik der 2D-Korrelation die zeitaufgelösten spektroskopischen Daten ausgewertet und festgestellt, dass die aliphatische Kette vor dem Mesogen reorientiert. Allerdings ist die Technik der 2D-Korrelation eine komplexe Methode, deren Ergebnisse nicht immer eindeutig interpretiert werden können.

Die Frequenz-Domänen- und Zeit-Domänen-Untersuchungen von 5CB und 5PCH⁸² haben eindeutige Beweise dafür geliefert, dass die aliphatische Gruppe und das Mesogen unterschiedliche Ansprechzeiten zeigen. In der Relaxationsphase überholte die aliphatische Kette den mesogenen Teil. Es muss aber beachtet werden, dass die experimentellen Bedingungen, wie Vororientierung, Akquisitionsverfahren, Zeitauflösung usw. eine entscheidende Rolle bei solchen Messungen spielen. Die Existenz der oberflächennahen Schicht, wo das Verhalten der flüssigkristallinen Moleküle durch Wechselwirkung mit der Orientierungsschicht geprägt wird, kann ebenso gut zwei unterschiedliche Bewegungskomponenten verursachen.

Die Technik der Abgeschwächten Totalreflexion (ATR) wurde von Hatta et al. für Untersuchungen der Orientierung der nematischen Flüssigkristalle N-p-Methoxybenzyliden-p-Butylanilin (MBBA)⁸³ und 5CB⁸⁴ in der elektrodennahen Schicht verwendet. Die Vororientierung erfolgte auf In_2O_3 - und SiO-Schichten. Aus den Messungen folgte, dass die Flüssigkristalle in der Nähe der Elektrodenoberfläche eine uniaxiale Orientierung aufweisen. Der Ordnungsparameter in der oberflächennahen Schicht ist mit einem Wert von 0.57 wesentlich höher als im Zellinneren (0.40). Die Absorptionsindizes κ wurden für alle drei Raumrichtungen ausgewertet und daraus ein uniaxiales Orientierungsmodell abgeleitet. Unterschiedliche Schwellenspannungen sind für den homogen-homöotrop-Übergang der flüssigkristallinen Phase im Zellinneren und in der oberflächennahen Schicht gemessen worden. Das Anspere-

chen der oberflächennahen, flüssigkristallinen Moleküle wurde also durch den Einfluss der festen Elektrodenoberfläche behindert. Die aus den ATR-Messungen erhaltenen Absorptionsindizes und die Ordnungsparameter sind allerdings unpräzise und mit Vorsicht zu betrachten, da der für die Auswertung der Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe notwendige ordentliche und außerordentliche Brechungsindex nicht experimentell bestimmt, sondern aus Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich extrapoliert wurde.

Der einzige hier bekannte Versuch, die Reorientierungsdynamik des nematischen 5CB (PVA als Orientierungsschicht) im Bulk und in der oberflächennahen Schicht zu differenzieren, wurde von Leyte et al. unternommen⁸⁵. In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse zeitaufgelöster IR Transmissions- und ATR-Messungen gegenübergestellt. Es wurde herausgefunden, dass die Orientierung des nematischen Direktors vom Abstand zur Elektrode abhängt. Die oberflächennahen Moleküle zeigten deutlich schnellere Relaxation.

Die Polarisationspektroellipsometrie im sichtbaren Spektralbereich mit einer Zeitauflösung von 1 ms wurde für Untersuchungen des dynamischen Reorientierungsprozesses von 5CB (Polyimid als Orientierungsschicht) von Toriumi et al. verwendet⁸⁶. Es ist gelungen, das Verhalten der flüssigkristallinen Moleküle im elektrischen Feld im Zelleninneren und in der Nähe der Oberfläche der Elektroden zu differenzieren. Die dabei erhaltenen Phasenunterschiede zwischen dem Anregungssignal und dem Ansprechen der Probe deuten auf die wesentlich schnellere Relaxationsgeschwindigkeit der oberflächennahen Moleküle innerhalb einer Schichtdicke von 80 nm^{§§§} hin.

Konshina et al. haben die Hintergründe der Wechselwirkung der Cyanobiphenyle mit einem Kohlenwasserstoff als Orientierungsschicht untersucht⁸⁷. Die dabei entstandene planare Orientierung kann infolge der Wechselwirkung von Biphenylringen der Flüssigkristalle mit den aromatischen Ringen und den polyzyklischen funktionellen Gruppen der Orientierungsschicht oder auch des π -Elektronensystems der Flüssigkristalle mit dem π -konjugierten System der Oberfläche zustande kommen.

Cheng et al. konnten aus ATR-Messungen von Self Assembled Monolayers (SAM) von 5CB und 8CB ableiten⁸⁸, dass die flüssigkristallinen Moleküle an einer festen Gold-Oberfläche als Dimere vorkommen und eine höher geordnete pseudo-smektische Phasengrenze bilden. Obwohl diese smektisch-ähnliche Phase einen höheren Ordnungsgrad vermuten lässt, wird der gleiche Ordnungsparameter wie im Bulk der Probe berichtet.

Zusammenfassend soll betont werden, dass die umfangreichen Literaturreferenzen sowohl theoretische, als auch direkte oder indirekte experimentelle Hinweise enthalten, die auf

^{§§§} Die Schichtdicke wurde mit Hilfe der elastischen Kontinuumstheorie ausgewertet.

starke Unterschiede zwischen der Bulk- und Oberflächendynamik der flüssigkristallinen Phase unter dem Einfluss des elektrischen Feldes hindeuten. Die bisher gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Orientierung, Wechselwirkungsmechanismen und Segmentmobilität sind oft widersprüchlich. Eine konsequente Studie fehlt immer noch. Mit der vorliegenden Arbeit möchten wir durch die Variation der experimentellen Parameter (Temperatur, elektrische Spannung) und der Substrateigenschaften (diverse Orientierungsschichten: Polyimid (PI), Polyvinylalkohol (PVA), blankes Ge) der Lösung dieser Probleme näher kommen. Das Applikationspotenzial der zeitaufgelösten Step-Scan Transmission/ATR FT-IR Spektroskopie soll dabei demonstriert werden.

IV Experimenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit werden die Reorientierungsprozesse nematischer Flüssigkristalle unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes im Zelleninneren und in der elektrodennahen Schicht untersucht. Der Einfluss der elektrischen Spannung, Temperatur und Struktur der Elektrodenoberfläche auf die Dynamik und Ausmaß der Reorientierung soll aufgedeckt werden. Als Untersuchungsmethode wird die zeitaufgelöste Step-Scan FT-IR Spektroskopie in Kombination mit der Technik der abgeschwächten Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection*) eingesetzt. Das folgende Kapitel enthält die ausführlichen Informationen über die Messtechnik, die Probenpräparation, den Aufbau und die Durchführung der Experimente und die Auswertungsverfahren der Messdaten.

4.1 Messzelle

Die Idee zu der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle ist von M. Fülleborn in seiner Dissertation entwickelt und erfolgreich realisiert worden^{26,89}. Die Zelle ist so konzipiert worden, dass ihre Konstruktion Messungen sowohl im Transmissions- als auch im ATR-Modus erlaubt, ohne dass sie dabei umgebaut werden muss. Durch einen einfachen Wechsel der entsprechenden Kunststoffhalterung können beide Messanordnungen realisiert werden.

Auf einem zylindrischen Oberteil aus Aluminium ist der ATR-Kristall (1) befestigt. Mit Hilfe der Mantelheizung (3) und eines Thermoelementes ist die Zelle im Bereich zwischen Raumtemperatur und 160°C einsetzbar. Das Oberteil ist durch die Kunststoffschrauben (5) mit der unteren Rückwand (6) verbunden, so dass kein elektrischer Kontakt zwischen diesen beiden Bauteilen vorhanden ist. Das An-

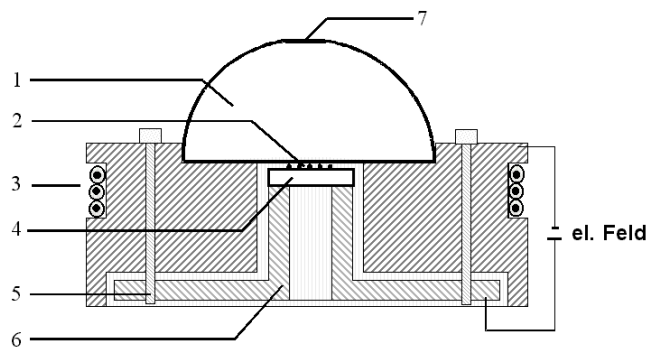


Abb. 4.1 Temperierbare Messzelle für die FT-IR spektroskopischen Untersuchungen: 1 – ATR Ge-IRE (Radius 12.5 mm), 2 – flüssigkristalline Probe, 3 – Mantelheizleiter, 4 – Gegenelektrode (Ge), 5 – Kunststoffschrauben, 6 – Zellrückwand (Al), 7 – Abflachung für Transmissionsmessungen (Durchmesser ca. 4 mm)

legen einer elektrischen Spannung an beide Zellteile führt zur Entstehung eines elektrischen Feldes zwischen dem ATR-Kristall und der Ge-Gegenelektrode (4), dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zu den Elektrodenebenen orientiert ist. Die komplette Zelle ist in ihrer Halte-

rung um die eigene Achse frei drehbar, so dass die Lage der Vorzugsrichtung der Flüssigkristalle bezüglich der Polarisationsrichtung variierbar ist.

Die ATR-Messungen erfordern höchste Präzision bezüglich der Probenanordnung im Strahlengang und der Abmessungen und der Form des ATR-Reflexionselements, besonders, wenn eine hohe Reproduzierbarkeit erwünscht ist. Da der IR-Strahl über einen bestimmten Durchmesser verfügt, traf er besonders bei den kleinen Einfallswinkeln die Abflachung des Kristalls (ursprünglicher Durchmesser 7 mm), wie es in der Abb. 4.2 schematisch dargestellt ist. Dies wurde mit Hilfe der sichtbaren Strahlungsquelle des FT-IR Spektrometers nachgewiesen. Diese Abflachung ist aber für die Durchführung der Transmissionsmessungen erforderlich. Die Behinderung des normalen Strahlenganges wegen des großen Abflachungsdurchmessers führte zu zusätzlichen Reflexionsverlusten. Die eindringende Strahlung kann deshalb auch mit einem falschen Einfallswinkel auf die Grenzfläche IRE/Flüssigkristall treffen und die spektrale Information der Probe verfälschen. Der Durchmesser dieser Abflachung wurde daher von 7 mm auf 4 mm verringert. Der Durchmesser von 4 mm hat sich als guter Kompromiss erwiesen, der weder die einfallende Strahlung im ATR-Modus stört, noch die Qualität der Transmissionsmessungen beeinflusst.

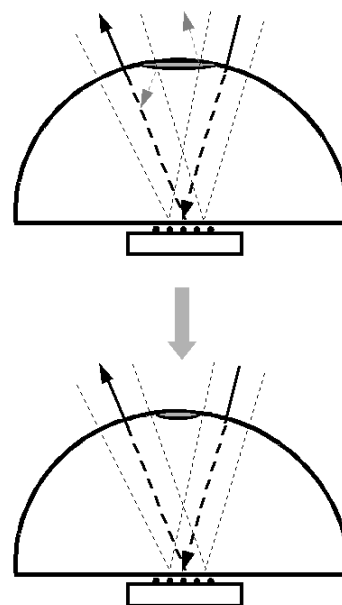


Abb. 4.2 Der Einfall der IR-Strahlung auf den ATR-Kristall. Oben – Behinderung durch die ursprünglich große Abflachung. Unten – das modifizierte ATR-Element

4.2 Untersuchte Substanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Mitglieder der homologen Reihe von p-Cyanophenyl-p-n-Alkylbenzoaten untersucht: p-Cyanophenyl-p-n-Hexylbenzoat (6CPB), p-Cyanophenyl-p-n-Heptylbenzoat (7CPB) und p-Cyanophenyl-p-n-Decylbenzoat (10CPB). Die chemische Struktur dieser Substanzen und die Übergangstemperaturen sind in der Abb. 4.3 dargestellt.

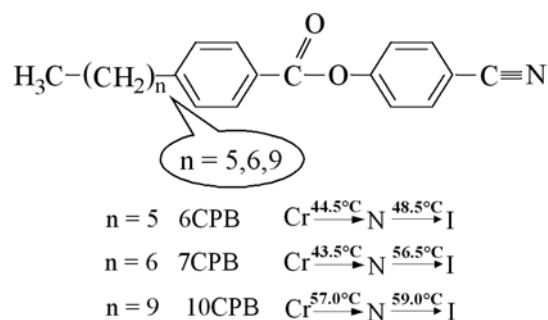


Abb. 4.3 Chemische Struktur und Übergangstemperaturen von 6CPB, 7CPB und 10CPB^{90,91}

Die Proben von 6CPB und 7CPB wurden von der Firma Hoffmann-La-Roche zur Verfügung gestellt und sind ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt worden. Die Probe von

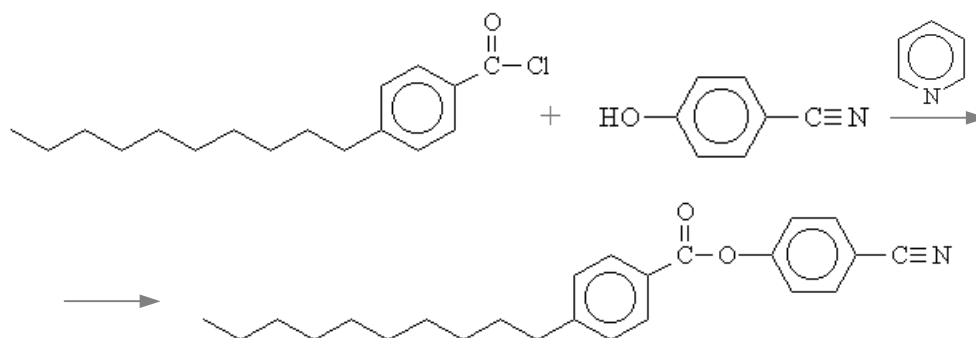


Abb. 4.4 Chemische Reaktion der Synthese von *p*-Cyanophenyl-*p*-*n*-Decylbenzoat

10CPB wurde von Herrn S. Borkar, Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen synthetisiert und gereinigt. Die durchgeführte Veresterungsreaktion zwischen 4-Decylbenzoylchlorid und 4-Cyanophenol in Anwesenheit von trockenem Pyridin ist in der Abb. 4.4 wiedergegeben. Die Struktur des Produktes wurde mit Hilfe von ¹H-NMR und FT-IR Spektroskopie eindeutig als 10CPB identifiziert.

Alle drei Substanzen 6CPB, 7CPB und 10CPB gehören zu den thermotropen, niedermolekularen nematischen Flüssigkristallen. Sie bilden ihre flüssigkristalline Phase in einem bestimmten begrenzten Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und dem sogenannten Klärpunkt. Die mikroskopische Polarisationsaufnahme der Abb. 4.5 zeigt eine typische nematische Phase am Beispiel von 6CPB, die zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren sichtbar wird. Die Substanz befindet sich zwischen zwei Quarz-Plättchen ohne jegliche Vororientierung. Wegen der starken Doppelbrechung ist eine ausgeprägte Domänenstruktur zu erkennen. Die Experimente haben gezeigt, dass die flüssigkristalline Phase bei 6CPB und 7CPB sogar bis Raumtemperatur auftritt, wenn die

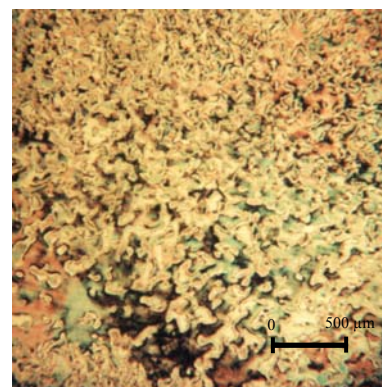


Abb. 4.5 Polarisationsaufnahmen von 6CPB in der nematischen Phase (6,3x Objektiv) (47°C)

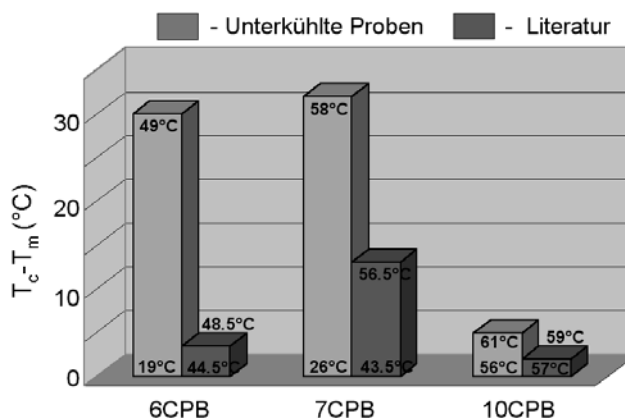


Abb. 4.6 Die Temperaturbereiche der flüssigkristallinen Phasen der untersuchten Substanzen: eigene experimentelle Ergebnisse ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) (hellgrau) und Literaturangaben (dunkelgrau)^{90,91}

Proben langsam unterkühlt werden. Die Abb. 4.6 soll einen Vergleich der Bandbreite der flüssigkristallinen Mesophase aus der Literatur^{90,91} mit den eigenen experimentell erhaltenen Werten im unterkühlten Zustand geben. Die Substanzen 6CPB und 7CPB können sich unendlich lange Zeit in einem metastabilen Zustand weit unter ihrem Schmelzpunkt befinden, bis eine externe mechanische Störung eine Kristallisation induziert.

Die mikroskopischen Aufnahmen von 10CPB haben gezeigt, dass diese Substanz außer der nematischen Phase unmittelbar vor der Kristallisation auch eine smektische Phase bildet (Abb. 4.7). 10CPB ist zwischen zwei Quarz-Platten ohne Vororientierung beobachtet worden. Die smektische Phase besitzt einen höheren Ordnungsparameter als die nematische und ist offensichtlich auf die lange aliphatische Kette von 10CPB zurückzuführen. Der Übergang von der nematischen zur smektischen Phase erfolgt sofort bei langsamer Abkühlung unter 57°C.

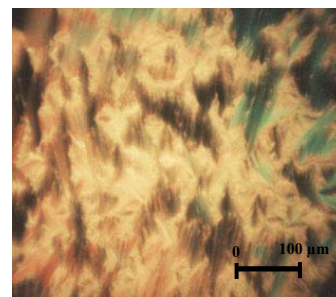


Abb. 4.7 Smektische Phase von 10CPB (56°C) (32x-Objektiv)

Die Wahl der p-Cyanophenyl-p-n-Alkylbenzoate für die vorliegenden Untersuchungen kann wie folgt erklärt werden. Ein wichtiger Grund besteht darin, dass etwa 90% der heutigen Flüssigkristallanzeigen auf nematischen Flüssigkristallen basieren, was sie zu einem wichtigen Forschungsobjekt macht. Ein weiterer Grund besteht darin, dass Untersuchungen von 6CPB und 7CPB in unserer Arbeitsgruppe mit Hilfe der FT-IR Transmissionsspektroskopie begonnen wurden und sich eine Erweiterung der Untersuchungen mit der ATR-Technik anbietet. Die lange aliphatische Kette von 10CPB soll dabei helfen, den Bewegungsablauf dieses flexiblen Segmentes besser zu verstehen.

Repräsentative FT-IR Polarisationspektren mit einer Zuordnung der Absorptionsbanden am Beispiel von 7CPB sind in der Abb. 4.8 dargestellt. Dabei sind Spektren der vororientierten Probe mit der s- und p-polarisierten Strahlung aufgenommen worden. Die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen ist parallel zur s-Polarisation. Der Spektralbereich $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für die Streckschwingungen der C-O-C-Gruppe. Die Absorptionsbanden sind allerdings sehr intensiv und stark überlagert. Dadurch ist ihre Auswertung deutlich erschwert. Im Bereich $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ erfolgen die Streckschwingungen der C=C-Bindung der aromatischen Ringe. Die 1604 cm^{-1} und 1506 cm^{-1} Absorptionsbanden bestehen jeweils aus 2 Komponenten, die den Schwingungen der beiden Phenylringe des Moleküls zuzuordnen sind. Wegen der starken Ähnlichkeit der beiden Ringe können die Absorptionsbanden im FT-IR Spektrum nicht getrennt werden. Die Absorptionsbande der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Schwingung liegt deutlich separiert bei 2230 cm^{-1} und eignet sich bestens für die Auswertung.

Die Streckschwingungen der C-H – Bindungen der aliphatischen Kette sind im Bereich

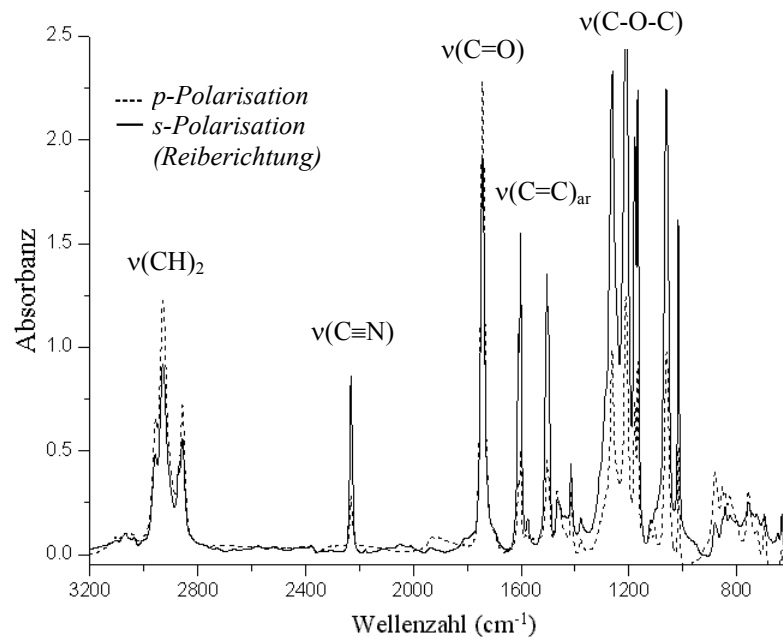


Abb. 4.8 Die FT-IR-Spektren von 7CPB gemessen mit s- und p-polarisierter Strahlung. Die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen (Reiberichtung) ist parallel zur s-Polarisation fixiert

2800-3000 cm^{-1} zu finden. Die Absorptionsbanden $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (bei 2230 cm^{-1}), $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ (bei 1604 cm^{-1} und 1506 cm^{-1}) und $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (bei 1015 cm^{-1}), die zu den Schwingungen des starren Mesogens gehören, haben eine höhere Intensität im mit s-Polarisation (parallel zur Reiberichtung) aufgenommenen Spektrum. Das Übergangsmoment^{****} dieser Schwingungen ist entlang der Moleküllängsachse ausgerichtet. Das Übergangsmoment der C-H Streckschwingungen der aliphatischen Kette und der C=O Streckschwingung des Mesogens hat eine größere Projektion in Richtung senkrecht zur Moleküllängsachse – die Intensität der entsprechenden Absorptionsbande ist daher größer im mit p-Polarisation gemessenen Spektrum.

4.3 Präparation der Orientierungsschicht und Probenvorbereitung

Die elektro-optischen Effekte können am besten dann beobachtet werden, wenn die flüssigkristalline Substanz eine homogene Vororientierung hat, d.h. ohne Domänenbildung. Polymerschichten, wie Polyimid oder Polyvinylalkohol, sind dafür hervorragend geeignet. Der Großteil der Experimente in der vorliegenden Arbeit wurde mit einer Polyimid-Orientierungsschicht durchgeführt.

**** Die Richtung des Übergangsmomentes ist durch die Änderung des Dipolmomentes in den Normalkoordinaten während einer Schwingung definiert

Die Vorbereitung der Polyimid-Schicht wurde entsprechend den Vorschriften der Firma Merck⁹² durchgeführt:

Das Ge-ATR-Element und die Gegenelektrode sind gründlich mit dem Lösemittel Chloroform gereinigt und mit getrockneter Luft vom Staub befreit worden. Es kam früher oft vor, dass die anscheinend stark zerkratzten und sogar matt aussehenden Oberflächen der Elektroden vor dem nächsten Gebrauch mit Diamantstaub poliert wurden. Es hat sich aber als falsche Vorgehensweise erwiesen. In der Abb. 4.9 sind die Raster-Kraft-mikroskopischen Aufnahmen (engl. Atomic Force Microscopy AFM) der Ge-Substrate vor und nach dem Polieren dargestellt. Aus den Abbildungen folgt, dass die Rauigkeit der Ge-Oberfläche nach der Vorbehandlung mit dem Diamantpulver (Abb. 4.9 unten) deutlich zugenommen hat, was aber für das bloße

menschliche Auge nicht bemerkbar ist. Es wurde daher beschlossen, auf eine eigenständige Bearbeitung mit Diamantpulver zu verzichten und ähnliche Vorbehandlungen nur in der Optikwerkstatt erledigen lassen, wo speziell dafür vorgesehene Poliermittel, Arbeitsgeräte und Arbeitskräfte zur Verfügung stehen.

Die Elektroden wurden an einer speziellen Vorrichtung¹⁵ im hausgemachten Spin-Coater befestigt. Es wurden wenige Tropfen der ca. 3%-igen Polyamidcarbon säurelösung auf die saubere Oberfläche der Elektroden aufgebracht und der Spin-Coater

auf eine Geschwindigkeit von ca. 2000-3000 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die für die Anfertigung dieser Lösung benötigten Substanzen – Polyamidcarbon säure (in Form eines Pulvers) und Cyclopentanon (Lösemittel) – wurden bei der Firma Merck (Darmstadt) unter dem Namen Liquicoat[®]PI erworben. Die Schichtdicke des Polyimides beträgt bei der Einhaltung aller Präparationsbedingungen ca. 30-40 nm⁹².

Als nächster Schritt wurde die frisch aufgetragene Polyamidcarbon säure-Schicht in einem Ofen bei 250°C im Laufe von 1,5 – 2 Stunden zum Polyimid gehärtet. Die chemische Struktur der fertigen Polyimid-Schicht ist in der Abb. 4.10 dargestellt.

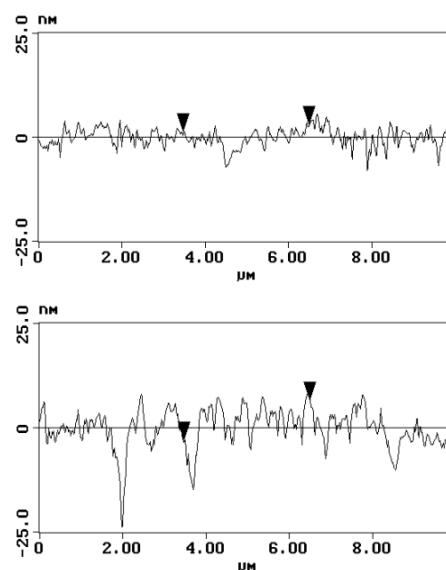


Abb. 4.9 Die Profile der Ge-Elektroden aufgenommen vor (oben) und nach dem Polieren (unten) mit Hilfe der AF-Mikroskopie

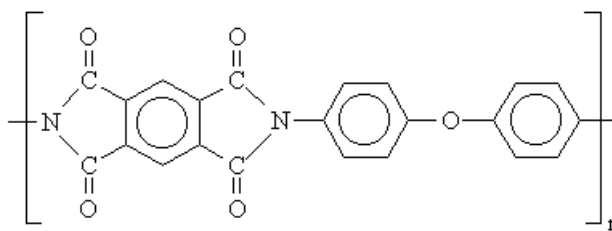


Abb.4.10 Chemische Struktur vom Polyimid

Im nächsten Schritt wird auf dem Polymer eine Vorzugsrichtung erzeugt. Das geschieht durch mechanisches Reiben des Polyimides mit einem Fasergewebe, das auf einer drehenden Walze aufgespannt ist. Die feine Struktur des Fasergewebes erzeugt auf der Oberfläche des Polymeres kleine Rillen, die eine homogene Vororientierung der Flüssigkristalle induzieren sollen. Für die Optimierung des Reibeprozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Vorrichtung konzipiert (Abb. 4.11). Ein Hebel aus Stahl (1) ist auf einer stabilen Al-Platte

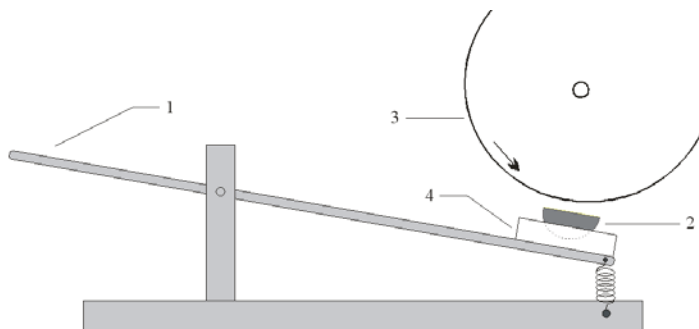


Abb. 4.11 Speziell konstruierte Einrichtung für das Reiben der Orientierungsschichten (Seitenansicht). 1 – Hebel mit Feder; 2 – Ge-Substrat; 3 – Walze mit aufgespanntem Stoff; 4 – Halterung für die Substrate

montiert und wird zusätzlich mit 2 Federn fixiert. Am Ende des Hebels ist eine abnehmbare Halterung (4) befestigt, in der die Substrate (2) mit den aufgetragenen Polymerschichten positioniert werden. Die ganze Konstruktion wird unter der drehenden Walze (3) festgeschraubt. Durch das Betätigen des Hebels wird die Oberfläche des Substrates an die Walze gedrückt. Die Feder verhindert dabei, dass der Druck an das Substrat zu hoch wird. Die Anwendung dieser Technik hat das Reiben gleichmäßiger und reproduzierbarer gestaltet. Besonders aktuell ist es für den Fall, dass eine Elektrode wiederholt gerieben werden sollte. Wenn früher das Substrat mit der Hand gehalten wurde, gab es jedes Mal keine Garantie, dass der zweite Ver-

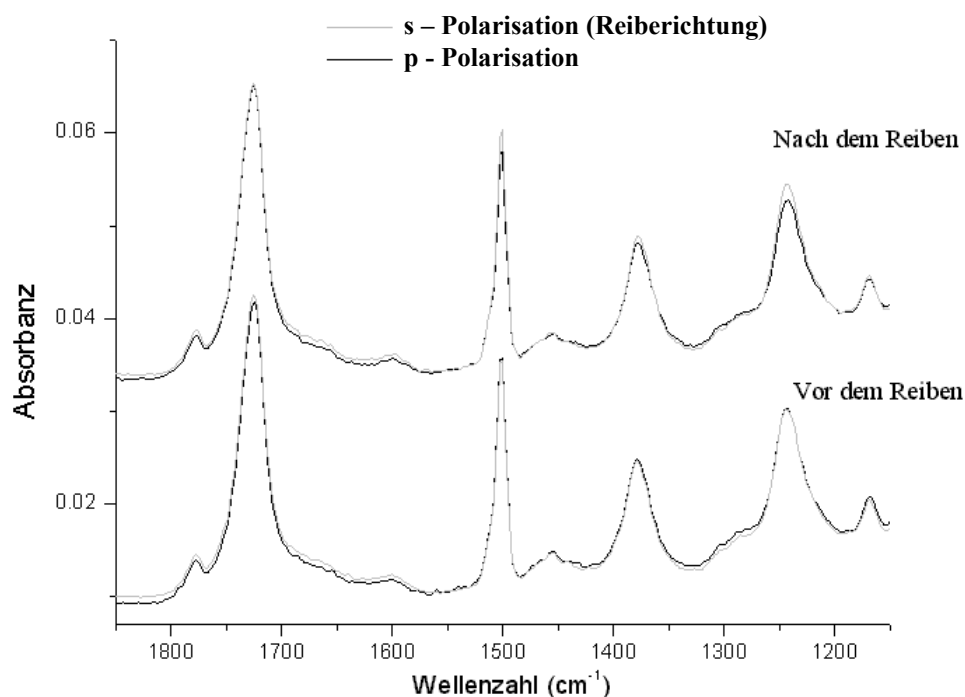


Abb. 4.12 IR-Polarisationsspektren der Polyimid-Schicht vor und nach dem Reiben

such dieselbe Vorzugsrichtung erzeugte. Mit der neuen Einrichtung dagegen kann diese Prozedur präziser kontrolliert werden.

Die Polyimid-Schicht wurde vor und nach dem Reibeprozess FT-IR spektroskopisch untersucht. Einige Absorptionsbanden der Polarisationspektren zeigen nach dem Reiben einen geringfügigen Dichroismus ($A_{\parallel} > A_{\perp}$). Die mit s- und p-polarisierter Strahlung gemessenen FT-IR Spektren im Bereich $1850\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ sind in der Abb. 4.12 wiedergegeben. Die Reiberichtung wurde parallel zur s-Polarisation des Lichtes festgelegt. Die Absorptionsbanden bei 1500 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} und 1242 cm^{-1} , die den Streckschwingungen der aromatischen C=C-Bindung und der C-O-C-Bindungen der Imid-Gruppe zuzuordnen sind, zeigen Intensitätsunterschiede nach der Vorbehandlung mit der Walze, also einen Dichroismus. Offensichtlich erzeugt der Reibungsprozess nicht nur ein einfaches mechanisches Muster auf der Oberfläche des Polymeres, sondern führt auch zu einer molekularen Orientierung im Polyimid, was auch van Aerle¹⁸ berichtet hat. Daraus folgt, dass sowohl die mechanisch induzierte Rillenstruktur auf der Oberfläche der Orientierungsschicht, als auch die zwischenmolekularen Kräfte eine homogene planare Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle verursachen.

Für die Herstellung der Polyvinylalkohol (PVA)-Schicht ($[-\text{CH}_2\text{-CHOH-}]_n$) wurde das pulverförmige PVA mit dem Namen Celvol-103[®] von der Firma Celanese verwendet. Damit wurde im ersten Schritt eine ca. 3%-ige Lösung folgendermaßen hergestellt⁹³:

- Die eingewogene Substanzmenge wurde in einem sauberen Gefäß mit destilliertem Wasser gründlich vermischt, so dass sich keine Klumpen bildeten.
- Die Lösung wurde langsam bis auf die Schwellentemperatur erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gründlich gerührt. Die Schwellentemperatur ist vom Hydrolyse-Grad des PVA abhängig und wurde für das zu 98%-hydrolysierte Celvol-103[®] auf 96°C festgelegt. Es musste beachtet werden, dass der Magnetrührer keinen Schaum in der Lösung erzeugte.
- Nach dem Abkühlen bleibt das PVA in Lösung und ist einsatzbereit. Die Lösung kann allerdings ohne Zugabe von Biozid höchstens 24 Stunden gelagert werden, da später eine bakterielle Verunreinigung beginnt.

Die PVA-Lösung wurde auf ähnliche Weise wie Polyimid mit Hilfe der Spin-Coating-Technik auf die Ge-Substratoberfläche aufgetragen. Allerdings sollte die Trägeroberfläche davor mit destilliertem Wasser gespült werden und nicht mit einem organischen Lösungsmittel, da die Polyvinylalkoholmoleküle hydrophil sind und auf der mit organischen Molekülen besetzten Oberfläche nicht haften können. Anschließend wurde die PVA-Schicht bei 120°C

im Trockenschrank eine Stunde getrocknet und, wie oben bereits beschrieben, mit dem Faserge-webe gerieben.

Nach der Präparation der Orientierungs-schichten werden die Ge-Substrate (Ge-Halb-kugel und Ge-Gegenelektrode) zu einer Sand-wich-Struktur zusammengelegt, so dass die Poly-merschichten nach innen zeigen und die Reibe-richtungen der beiden Schichten parallel zueinan-der sind. Um einen Kurzschluss zwischen den

Elektroden zu vermeiden und eine bestimmte Schichtdicke der flüssigkristallinen Probe zu schaffen, werden 8 μm dicke Polycarbonat-Spacer zwischen die beiden Ge-Substrate positio-

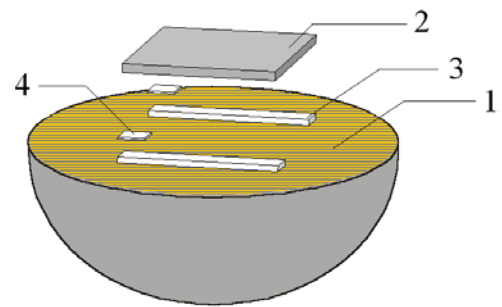


Abb. 4.13 Aufbau der flüssigkristallinen Zelle. 1: Ge-Kristall mit einer Orientierungsschicht, 2: Ge-Gegenelektrode, 3: 8 μm Polycarbonat-Spacer, 4: 2 μm Polycarbonat-Spacer

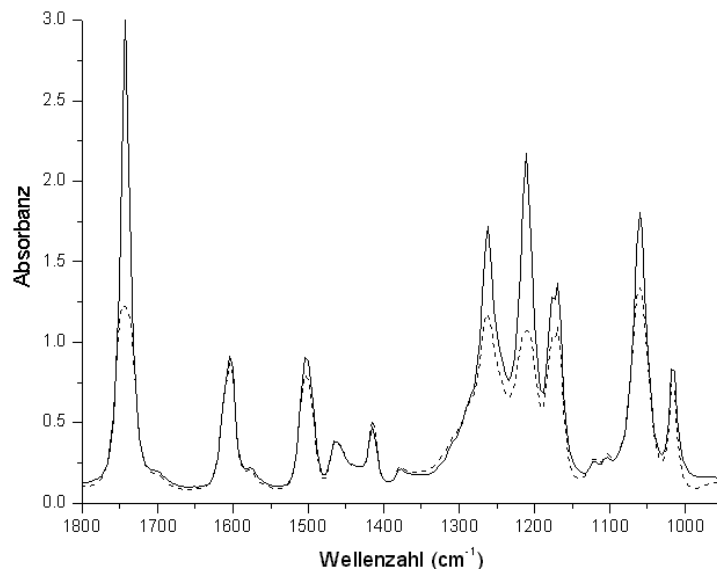


Abb. 4.14 FT-IR Spektren von 7CPB. Das punktierte Spektrum ist durch Falschlicht verfälscht

niert, wie es die Abb. 4.13 darstellt. Die zusätzlichen 2 μm dünnen Polycarbonat-Folien dienen zur Minderung der Interferenz der IR-Strahlung zwischen den planaren Ge-Substraten der Zelle¹⁵.

Das Einfüllen der Zelle mit der flüssigkristallinen Probe erfolgte mit Hilfe der Kapillarkräfte. Eine kleine Menge der Substanz (ca. eine Skalpellspitze) wurde seitlich der Gegenelektrode platziert und die gesamte Sandwich-Struktur auf die Heizplatte gestellt. Nach dem

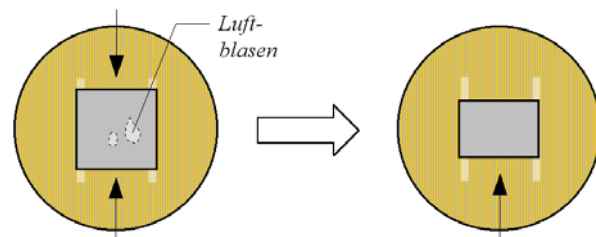


Abb. 4.15 Ge-Sandwich mit einer quadratischen (links) und rechteckigen (rechts) Gegenelektrode. Pfeile zeigen die Einfüllstellen der flüssigkristallinen Probe (siehe Text)

Aufschmelzen wurde die Substanz in den Freiraum zwischen die beiden Elektroden eingesaugt.

In der Abb. 4.8 (Abschnitt 4.2) sind zwei IR-Spektren von 7CPB gemessen mit p- und s-polarisierter Strahlung dargestellt. Die s-Polarisation wurde parallel zur Reiberichtung gesetzt. Die Intensitäten der Absorptionsbanden in den s- und p-Spektren unterscheiden sich voneinander, zeigen also einen Dichroismus ($A_p/A_s \neq 1$) in einer Größe von 3 bis 3.5 für das Mesogen und 0.8-0.9 für die aliphatische Kette. Es deutet darauf hin, dass die Längsachsen der flüssigkristallinen Moleküle parallel zur Reiberichtung der Orientierungsschichten liegen. Die Reibetechnik hat also eine planare Orientierung der Flüssigkristalle erzeugt.

Es war allerdings nicht möglich, die Homogenität der Verteilung der Substanz in der Zelle visuell zu kontrollieren, da die Ge-Kristalle für sichtbares Licht nicht transparent sind. Deshalb wurde eine Kontrolle mit Hilfe statischer FT-IR-Messungen durchgeführt. Die Abb. 4.14 zeigt zwei FT-IR-Spektren von 7CPB im spektralen Bereich von $1800-950 \text{ cm}^{-1}$ bei 50°C . Das durch Punkte gekennzeichnete Spektrum enthält einige Absorptionsbanden, deren Spitzen abgeschnitten zu sein scheinen. Die Intensitäten anderer weniger intensiver Absorptionsbanden sind im Gegenteil ähnlich denen im normalen Spektrum. Ein solches Phänomen wird durch die störende Wirkung von Luftblasen in der Probe verursacht und wird als Falschlicht bezeichnet. Offensichtlich breitet sich die Probe beim Einfüllen nicht vollständig im Zwischenraum aus und kann die Luftreste nicht verdrängen. Das beidseitige Einfüllen bereitet große Schwierigkeiten, da die Luft nicht ungestört aus der Zelle austreten kann, was zur Entstehung noch stärkerer Inhomogenitäten beiträgt. Als Lösung wurde die Gegenelektrode modifiziert – das quadratförmige Ge-Plättchen wurde durch ein rechteckiges ersetzt, wie es die Abb. 4.15 darstellt. Die flüssigkristalline Substanz wird nur durch die durch den Pfeil markierte Seite zugegeben und hat dadurch einen wesentlich kürzeren Weg, um sich bis zur Gegenseite des Plättchens auszubreiten. Nach dieser Änderung wurden keine Intensitätsartefakte in den Spektren mehr beobachtet – eine homogene Verteilung der Probe konnte realisiert werden. Anschließend wurde das ganze Ge-Ensemble mit den anderen Teilen zur Zelle zusammengebaut, wie sie in der Abb. 4.1 dargestellt ist.

4. 4 Messtechnik

4.4.1 Messapparatur

Die IR-Messungen wurden mit dem Fourier-Transform Infrarot-Spektrometer IFS-28 der Firma Bruker durchgeführt. Der schematische Aufbau des Messgerätes ist in der Abb. 4.16 dargestellt. Die MIR-Quelle, ein Globar, emittiert infrarote Strahlung, die über Spiegel ins Interferometer geleitet wird. Dort interferiert die Strahlung an einem Germanium-KBr-Strahlenteiler und wird dann durch ein Spiegelsystem in den Probenraum geführt. Im Probenraum wird die Strahlung durch einen KRS-5 Gitter-Polarisator (engl. wire grid polarizer) linear polarisiert und passiert die Messzelle. Anschließend erreicht der IR-Strahl einen hochempfindlichen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten photoleitenden HgCdTe-Detektor. Der

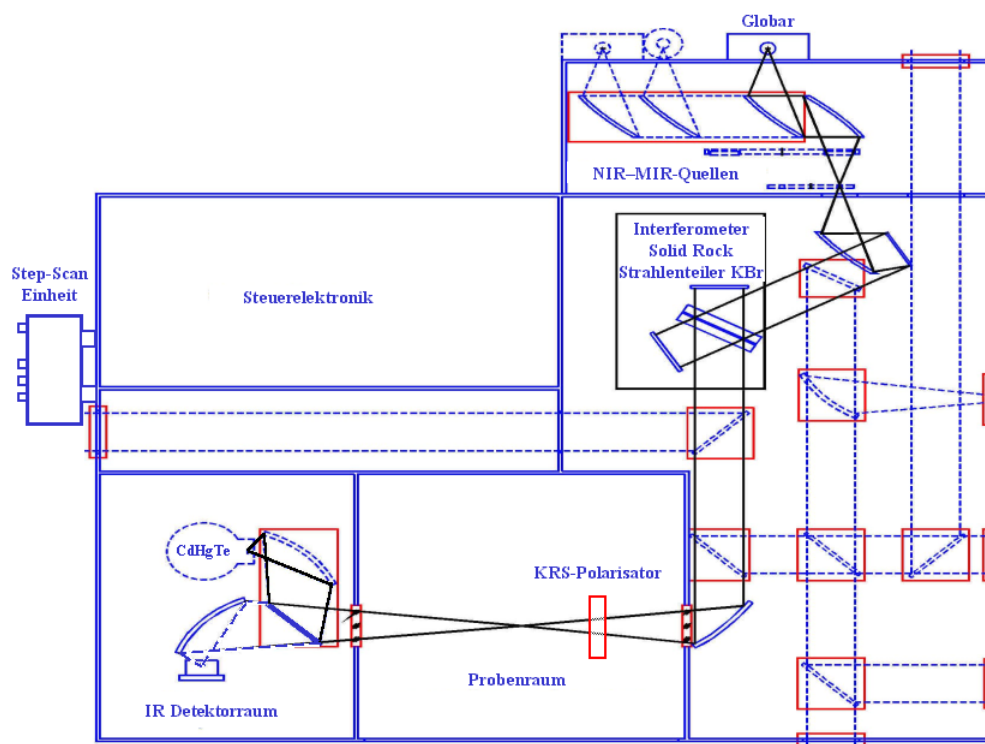


Abb. 4.16 Schematische Darstellung des FT-IR- Spektrometers IFS-28 der Fa. Bruker Optik GmbH⁹⁴

Detektor-Chip wandelt die Energie der IR-Strahlung in ein elektrisches Signal, das dann über einen Vorverstärker in die A/D-Wandlerkarte (ADC) des Steuerrechners geleitet wird. Für die zeitaufgelösten Messungen wird ein spezieller, schneller Vorverstärker mit einer Gleichstromkopplung zum internen Analog-Digital-Wandler verwendet, um die großen spektralen Datenmengen schnell übertragen zu können. Zur Synchronisation und Steuerung der zeitauf-

gelösten Prozesse und der Spektrenaufnahme dient eine Step-Scan Einheit, die unmittelbar an die Steuerelektronik angeschlossen wurde.

Für die Durchführung der ATR-Messungen wurde eine Seagull[®] ATR-Einheit verwendet, die von der Harrick-Corporation entwickelt wurde und kommerziell verfügbar ist

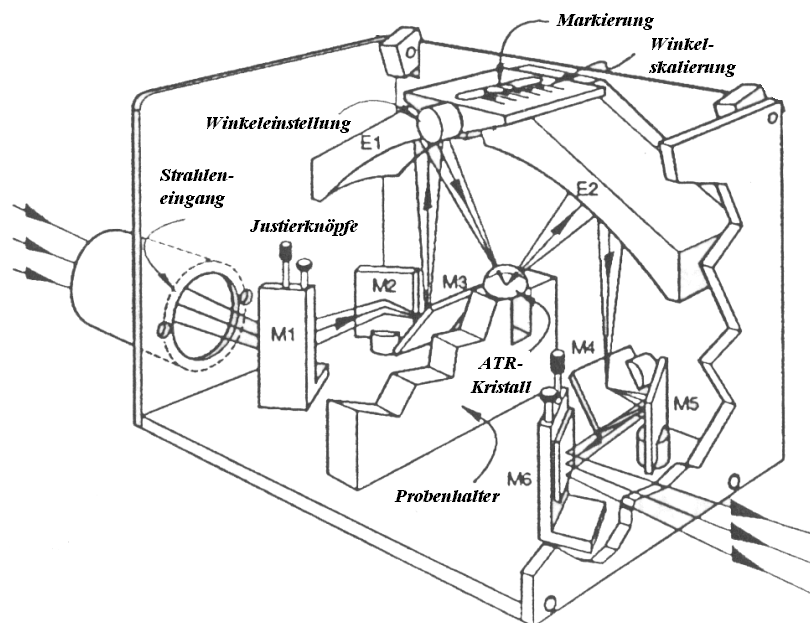


Abb. 4.17 Die ATR-Einheit Seagull[®] (siehe Text)

(siehe Abb. 4.17). Die eintretende Strahlung wird in der Seagull[®] ATR-Einheit von den Spiegeln M1, M2 und M3 auf den Sammelspiegel E1 umgelenkt. Von da aus fällt der Strahl auf die ATR-Hemisphäre, wird von der planaren Oberfläche des ATR-Elementes total reflektiert, von dem Spiegel E2 gesammelt und über die Spiegel M4, M5 und M6 in den Detektorraum weitergeleitet. Die Form des ATR-Elementes und die Beweglichkeit der Sammelspiegel E1 und E2 erlauben den Wechsel des Einfallswinkels der Strahlung auf die Reflexionsebene und damit die Variation der Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe. Für die Justierung der Einheit genügt es, an Stelle der ATR-Halbkugel einen planaren Spiegel zu plazieren und durch Drehung der M-Spiegel ein maximales Detektor-Signal einzustellen.

Die mikroskopischen Aufnahmen flüssigkristalliner Phasen wurden auf einem Leitz Polarisationsmikroskop Orthoplan-Pol (Abb. 4.18) mit 6,3x-

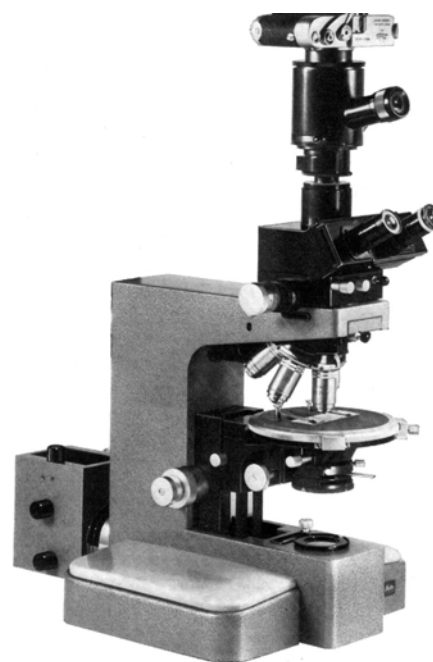


Abb. 4.18 Das Polarisationsmikroskop Leitz Orthoplan-Pol mit einem Fotoaufsatz

und 32x-Objektiven zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Hilfe des Kapillareffektes zwischen zwei transparenten Quarzplatten mit einem 8 μm Polycarbonat-Spacer plaziert. Für die fotografischen Aufnahmen wurde eine Spiegelreflexkamera „Zenit“ verwendet. Da bei diesem Mikroskop kein Fotoaufsatz erhältlich war, wurde ein spezieller Adapter (nicht in der Abbildung zu sehen) entwickelt, um die Kamera mit dem Mikroskop zu verbinden. Er bestand aus zwei ineinander passenden Al-Zylindern mit einem M42 Gewinde auf der Kameraseite und einem Flansch mit Bohrungen auf der Mikroskopseite. Die Höhe des Adapters konnte leicht durch Ein- und Rausschieben beider Zylinder variiert werden.

Die Raster-Kraft-Mikroskopie-Messungen (Atomic Force Microscopy) wurden im Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Schmid mit einem Nanoscope III (Digital Instruments, USA) angefertigt.

4.4.2 Experimentelle Parameter

Die FT-IR Spektren wurden im spektralen Bereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ bis $16.6\text{ }\mu\text{m}$) mit einer Auflösung von 2 und 4 cm^{-1} bei den statischen und 8 cm^{-1} bei den zeitaufgelösten Experimenten aufgenommen. Die Faltungsgrenze eines Interferogrammes wurde von 12000 cm^{-1} bei den statischen auf 5000 cm^{-1} bei den zeitaufgelösten Aufnahmen gesetzt, um die Zahl der Interferogrammpunkte und damit die Messzeit zu reduzieren, wie es ausführlich im Kapitel II beschrieben ist. Ein Interferogramm bestand unter diesen Bedingungen aus 2368 Datenpunkten, der bewegliche Spiegel sollte deshalb 2368 mal stoppen, um spektrale Daten aufzunehmen. Es wurde experimentell festgestellt, dass eine weitere Reduzierung der Faltungsgrenze zur Krümmung der Spektren im kurzwelligen Bereich und damit zur Verfälschung der spektralen Information führte. Der Vorwärts-Rückwärts-Akquisitionsmodus des Interferometers blieb aber erhalten, denn er lieferte ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis und ein symmetrischeres Interferogramm.

Die Hintergrundspektren wurden von jedem neu präparierten Substrat mit Orientierungsschicht im Transmissions- und im ATR-Modus mit s- und p-polarisierter Strahlung aufgenommen, um den Einfluss der Absorptionsbanden der Polymerschichten, der Ge-Eigenabsorptionen und von möglichen Verunreinigungen auf das Spektrum der flüssigkristallinen Probe zu eliminieren.

Es wurde eine Zeitauflösung von $50\text{ }\mu\text{s}$ für die dynamischen Messungen verwendet. Jeweils 6 und 10 Wiederholungen (Koadditionen) wurden bei den Transmissions- und

ATR-Aufnahmen an einer Spiegelposition vorgenommen und zu einem Interferogramm adaptiert. Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden jeweils 10 Spektren gemittelt, so dass letztendlich nach jeder Messung 100 Spektren mit einer Zeitauflösung von 500 μs zur Verfügung standen. Zur Stabilisierung des beweglichen Spiegels im Interferometer wurde nach jedem Positionswechsel eine Stabilisierungszeit von 40 ms eingestellt.

Die variierbaren experimentellen Bedingungen für die FT-IR spektroskopischen Experimente der verschiedenen Flüssigkristalle sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die flüssigkristallinen Substanzen wurden bei verschiedenen Temperaturen und elektrischen Spannungen untersucht. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement und einer im Hause hergestellten Steuereinheit¹⁵. Dabei lag die Messgenauigkeit bei etwa $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Jede Substanz wurde mindestens bei zwei unterschiedlichen Temperaturen untersucht, die innerhalb ihrer nematischen Phase lagen.

Tab. 4.1 Die experimentellen Parameter für die FT-IR spektroskopischen Messungen der verschiedenen Flüssigkristalle

Bedingungen	6CPB	7CPB	10CPB
<i>Temperatur</i>	45°C ($T_c^{\dagger\dagger\dagger\dagger}-3.5$)	45°C ($T_c-11.5$)	57°C (T_c-2)
	47°C ($T_c-1.5$)	50°C ($T_c-6.5$)	59°C (T_c)
		55°C ($T_c-1.5$)	
<i>Elektrische Feldstärke</i>	7V, 10V, 14V		

Das elektrische Wechselfeld für die Reorientierung der Proben wurde von einem stabilisierten Funktionsgenerator der Marke *VOLTKRAFT* in Form eines kurzen rechteckigen Pulses mit einer Frequenz von 10kHz erzeugt. Die Höhe der Peak-to-Peak Spannung von 7, 10 und 14 Volt wurde mit Hilfe eines Oszilloskops eingestellt.

Das Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes an das flüssigkristalline System würde aufgrund der endlichen Leitfähigkeit der Substanz oder durch darin vorhandene ionische Verunreinigungen einen elektrischen Stromfluss verursachen. Diese Bewegung der Ladungsträger führt einerseits zu elektrolytischen Effekten und andererseits erzeugt sie einen Materialtransport und in Folge hydrodynamische Instabilitäten, die den Ordnungsparameter der Flüssigkristalle negativ beeinflussen²³. Der Frequenzbereich, in dem die nematischen

^{††††} T_c steht für die Klärpunkttemperatur

Flüssigkristalle leitfähig sind, liegt zwischen 0 und 100 Hz. Oberhalb dieser Grenze spielt die Leitfähigkeit keine Rolle mehr und die Bewegung der Flüssigkristalle wird durch die dielektrische Anisotropie verursacht⁹⁵. Das elektrische Wechselfeld mit einer Frequenz über 100 Hz kann den Orientierungsprozess der Domänen nicht beeinflussen – die elektrolytischen Effekte und der Stromfluss werden damit eliminiert. Dass die flüssigkristallinen Domänen dem ständig ändernden Vorzeichen des Feldes nicht folgen, liegt daran, dass ein Wechselfeld in den einzelnen Molekülen Dipole induziert, die der Wechselfrequenz folgen – es entsteht also eine Verschiebungspolarisation. Die Domäne erhält ein Gesamtdipolmoment durch die entstehenden Oberflächenladungen. Nachdem das anliegende Wechselfeld eine Orientierung des nematischen Direktors der Domäne parallel zu den Feldlinien erzwungen hat, wechselt das Gesamtdipolmoment nun ständig sein Vorzeichen, so dass die Domäne der Polaritätsänderung des Wechselfeldes nicht folgt. In der Dissertation von S. Okretic¹⁵ wurde auch eine obere Frequenzgrenze von 1 MHz experimentell nachgewiesen, oberhalb deren keine Orientierung mehr möglich ist. Da in den vorliegenden, durch Reiben vororientierten, flüssigkristallinen Substanzen keine Domänenbildung sondern nur homogene Orientierung festgestellt wurde, kann die gesamte Probe als eine einzige große Domäne bezeichnet werden, so dass die oben aufgeführten Überlegungen für sie gleichermaßen gelten.

Der Einfallswinkel der IR-Strahlung während der statischen ATR-Messungen lag im Bereich zwischen 50° und 28°. Damit konnte eine Eindringtiefe der Strahlung in die Probe von 100 nm bis zu einigen Mikrometern realisiert werden. Die zeitaufgelösten ATR-Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von 32° durchgeführt. Wie bereits im Kapitel II erläutert wurde, bringt die Step-Scan Spektroskopie in den vorliegenden Experimenten auf Grund ihrer speziellen Akquisitionstechnik außer einer besseren Zeitauflösung auch wesentlich mehr Rauschen in den Spektren. Der Winkel von 32° stellt eine Kompromisslösung dar – die Spektren liefern ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis und die Probe kann trotzdem bis in eine Tiefe von 1 µm von der Elektrodenoberfläche untersucht werden.

Um die Wechselwirkungsprozesse in der oberflächennahen Schicht genauer zu erforschen, wurden die Bedingungen der Vororientierung der Flüssigkristalle verändert. Zum einen wurde die chemische Struktur der Substratoberfläche zwischen Polyimid, Polyvinylalkohol und reinem Germanium variiert, um über den Einfluss der Natur der Oberfläche Erkenntnisse zu gewinnen; zum anderen wurden zur Untersuchung der Rolle der Topologie der Oberfläche die Proben mit und ohne mechanisch erzeugte Rillenstruktur vermessen.

4.4.3 Messgeometrie

Die Reproduzierbarkeit der Messungen im Transmissions- und im ATR-Modus sowie die Möglichkeit, die Ergebnisse beider Messungen zu vergleichen, konnte nur durch präzise und eindeutige Anordnung der Proben im Koordinatenraum bezüglich der Polarisationsrichtung gewährleistet werden.

Die Abb. 4.19 stellt die experimentelle Probengeometrie in einer Transmissionsmessung dar. Die IR-Strahlung breitet sich parallel zur Blattebene durch die Probe zum Detektor aus. Die Schwingung des elektrischen Vektors der

Strahlung erfolgt dabei senkrecht zu dieser Ebene. Diese Polarisation, die als s-Polarisation bezeichnet wird, bleibt während der gesamten zeitaufgelösten Messung konstant. Die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen (Reiberichtung) stimmt im feldfreien Zustand mit der Polarisationsrichtung überein. Nach dem

Anlegen des elektrischen Feldes folgen die Moleküllängsachsen den elektrischen Feldlinien und stellen sich senkrecht zu den Elektrodenebenen und zur Polarisationsrichtung ein. Für die statischen Polarisationsmessungen besteht die Möglichkeit, die Polarisationsrichtung des IR-Strahles in 10° -Schritten zu verändern. Solche Messungen ermöglichen Aussagen über die mittlere räumliche Molekülverteilung in der Zelle ohne den Einfluss externer Störungen.

In den statischen ATR-Messungen zum Nachweis der Vororientierung der Flüssigkristalle in der oberflächennahen Schicht wurde nicht die Polarisationsrichtung geändert, sondern die Zelle bezüglich der s-Polarisation gedreht²⁶. Dies hängt damit zusammen, dass die durch die totalreflektierte, s-polarisierte Strahlung entstehende evaneszente Welle nur eine gleichgerichtete Raumkomponente (y-Komponente, siehe auch Kap. II Abb. 2.12) im optisch dünneren Medium hat, während die p-polarisierte Strahlung zwei Komponenten besitzt. Dies sollte die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wesentlich erleichtern.

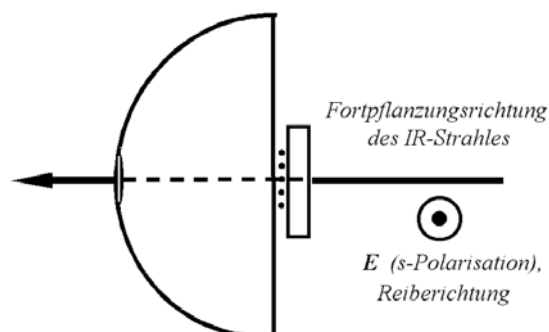


Abb. 4.19 Die Probenanordnung bei einer Transmissionsmessung

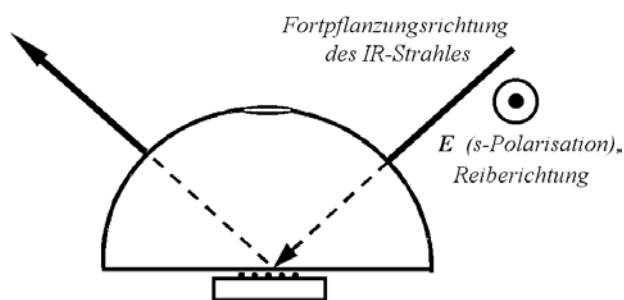


Abb. 4.20 Die Probenanordnung bei einer ATR-Messung

Während der zeitaufgelösten ATR-Datenaufnahmen wurde die s-Polarisation ebenso konstant gehalten, wie es in der Abb. 4.20 dargestellt ist. Die Vorzugsrichtung der Molekül-längsachsen lag im Ausgangszustand ebenfalls parallel zur Polarisationsrichtung.

4.4.4 Elektrische Ansteuerung nematischer Flüssigkristalle

Zeitaufgelöste Step-Scan Messungen können nur dann erfolgreich durchgeführt werden, wenn der untersuchte Prozess periodisch wiederholbar ist und die Spektrenaufnahme mit der externen Anregung (elektrisches oder magnetisches Feld) der Zelle abgestimmt ist. Das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes und die daraus folgende Re-orientierung der flüssigkristallinen Probe sollte während einer Messung so häufig erfolgen, wie Messpunkte im Interferogramm vorhanden sind – also 2368 mal. Diese Zahl muss zusätzlich mit der Zahl der Messwiederholungen an einer Position des beweglichen Spiegels zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses multipliziert werden. Sie stellt die absolute Zahl der Messungen dar. Die Synchronisation des Spektrometers und des Reorientierungsprozesses in der Zelle erfolgte mit Hilfe einer im Eigenbau hergestellten elektronischen Steuereinheit. Der komplette Versuchsaufbau ist in der Abb. 4.21 dargestellt. Der Funktionsgenerator (3) erzeugt einen recht-

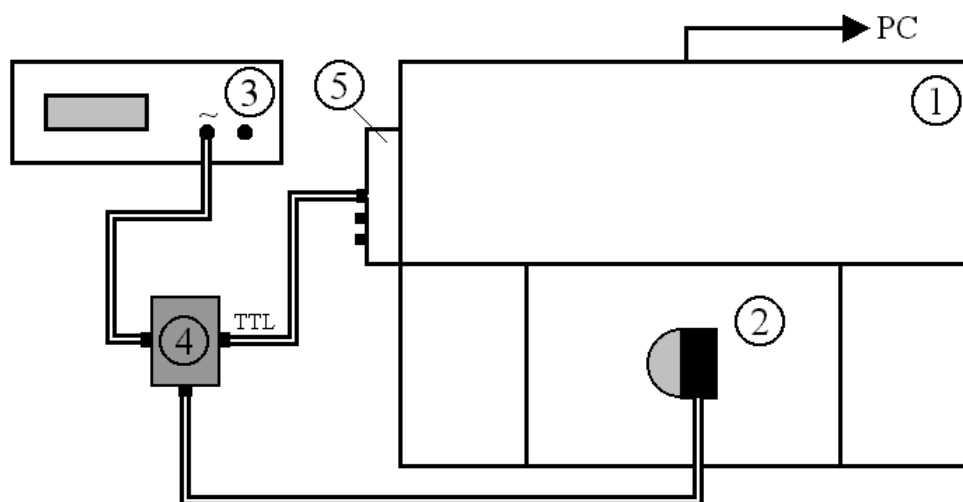


Abb. 4.21 Schematischer Schaltplan einer zeitaufgelösten Messung. 1 – Spektrometer; 2 – Messzelle im Strahlengang (Transmissionsmodus); 3 – Funktionsgenerator; 4 – Steuereinheit; 5 – Step-Scan Einheit

eckigen hochfrequenten elektrischen Impuls, der zur Steuereinheit (4) geleitet wird. Die Steuereinheit ist mit dem Spektrometer (1) und mit den Elektroden der Zelle (2) verbunden. Von dieser Steuereinheit aus wird an die Step-Scan Einheit (5) ein TTL-Signal für das Spektrometer und ein gekürzter elektrischer Impuls an die Zelle mit der zu untersuchenden Substanz geschickt. Die Abb. 4.22 soll den kompletten Steuervorgang noch einmal verdeutlichen.

Nachdem das Spektrometer das TTL-Signal erhalten hat, beginnt es die ersten Interferogrammpunkte zu speichern. Unmittelbar danach wird das elektrische Wechselfeld an die Zelle angelegt – die Orientierungsphase der Flüssigkristalle startet. Nach ca. 27 ms der kompletten Messzeit wird das elektrische Feld abgeschaltet und die Rückstellungsphase der Flüssigkristalle wird vom Spektrometer aufgenommen. Nach 50 ms Messzeit stellt das Spektrometer die Akquisition ab. Dies hängt mit den Speichermöglichkeiten des Akquisitionsprozors zusammen. Es können nur 1000 Spektren pro Messung aufgenommen werden. Wird diese Zahl mit der Zeitauflösung von $50 \mu\text{s}$ multipliziert, so ergibt sich der Wert von 50 ms. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind die Flüssigkristalle nach 23 ms Rückstellphase noch nicht vollständig relaxiert. Deswegen ist die Steuereinheit so konstruiert, dass das TTL-Signal für die nächste Messung erst nach 250 ms an das Spektrometer gesendet wird, wenn alle flüssigkristallinen Moleküle wieder in den Ausgangszustand zurückgekehrt sind.

Das Prinzip und die erste Umsetzung dieser Steuereinheit sind auf die Arbeiten von S. Okretic zurückzuführen¹⁵. Die Steuereinheit wurde aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit wesentlich verbessert. Der entscheidende Vorteil der neuen Steuerung gegenüber frühe-

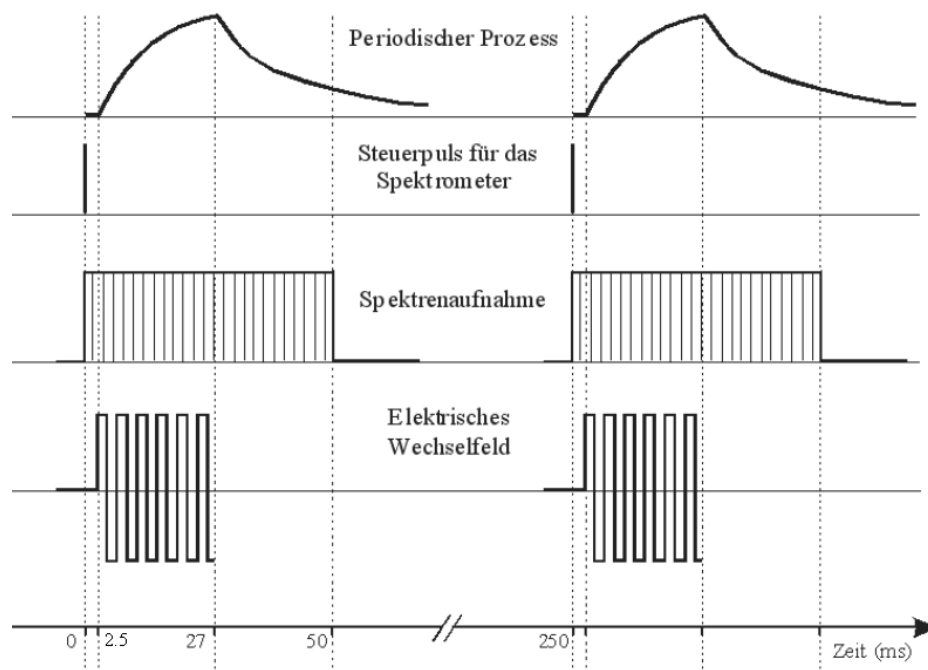


Abb. 4.22 Das Schema der elektrischen Ansteuerung nematischer Flüssigkristalle

ren Varianten besteht darin, dass das Spektrometer mit der Spektrenaufnahme einige Millisekunden vor dem Anlegen des elektrischen Feldes beginnt. Der Ausgangszustand der flüssigkristallinen Substanz kann also erfasst werden, so dass jetzt quantitative Aussagen zur Qualität der Reorientierung der Flüssigkristalle bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen gemacht werden können.

4.5 Auswertung der Absorptionsbanden

Für die Analyse der Reorientierungsverläufe der untersuchten Substanzen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes und zur Untersuchung ihrer statischen Orientierung wurden die Flächen der Absorptionsbanden der FT-IR Spektren ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer speziellen Software – das als DOS-Anwendung geschriebene Programm „ORI“¹⁰¹ – und dem Windows Programm OPUS_NT 3.1 (Bruker Optics). Die Abb. 4.23 stellt schematisch die Integrationsmethode dar. Die Spektren in dieser Abbildung sind mit Hilfe einer Lorentz-Funktion simuliert worden. Zu Beginn wird eine Basislinie entweder für jede Bande oder für die Gruppe der Absorptionsbanden im Spektrum definiert. Die Fläche einer isolierten Absorptionsbande wird rund um das Absorptions-

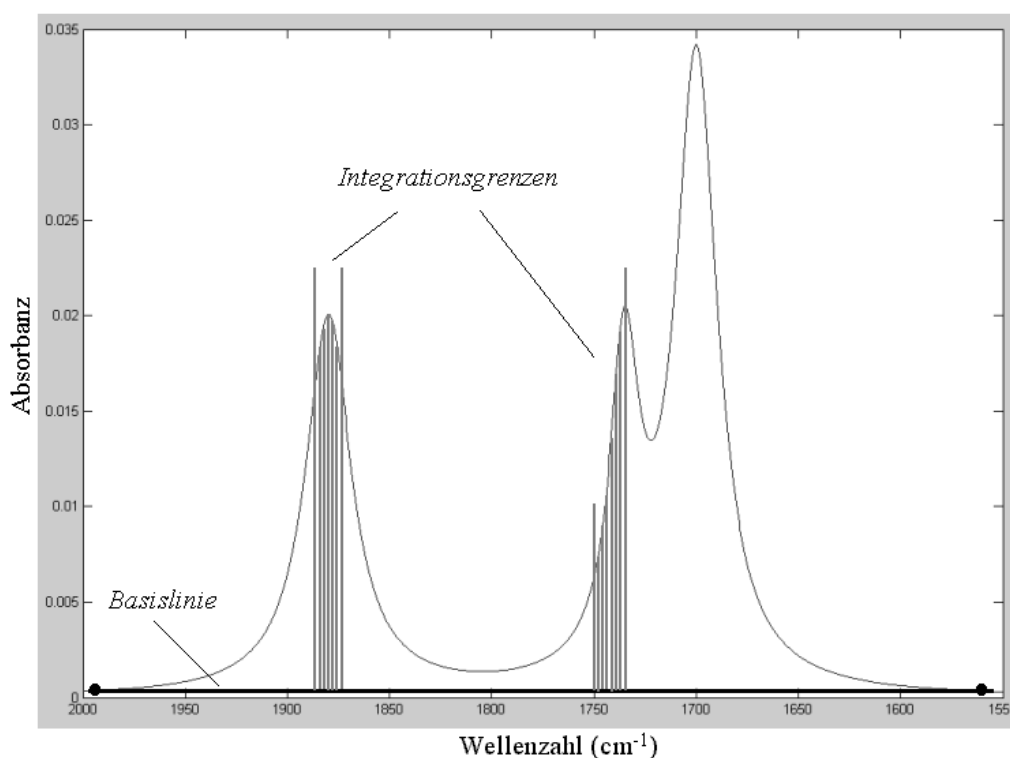


Abb. 4.23 Schematische Darstellung des Auswerteverfahrens von Absorptionsbanden an einem simulierten Spektrum

maximum berechnet. Bei überlappenden Absorptionsbanden wird eine Teilfläche für die Auswertungen herangezogen, die von der Nachbarbande nur gering beeinflusst wird.

Die ausgewerteten integralen Intensitäten (Flächen) der Absorptionsbanden werden dann normiert, um den Vergleich der Reorientierungsdynamik der Proben bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zu ermöglichen. Zwei unterschiedliche Normierungsverfahren wurden dabei verwendet.

Relative Absorbanz. Sie stellt die Änderungen der Bandenintensität als Folge der Reorientierung in Bezug auf den Anfangszustand dar und wird wie folgt ausgerechnet:

$$A_{rel} = \frac{A_t - A_0}{A_0}, \quad (4.1)$$

wobei A_0 und A_t die entsprechenden integralen Intensitäten der Absorptionsbande vor dem Anlegen des elektrischen Feldes und zum Zeitpunkt t des Reorientierungsprozesses sind. Bei den Absorptionsbanden der Schwingungen, deren Übergangsmoment eine größere Projektion auf die Moleküllängsachse besitzt (Mesogen-Schwingungen), liegen die Werte der relativen Absorbanz unter 0, da ihre Intensität während der Reorientierung abnimmt. Für die Absorptionsbanden der CH-Schwingungen der aliphatischen Kette ist ein Wert >0 zu beobachten. Die relative Absorbanz spiegelt das Maß der Reorientierung im elektrischen Feld wieder und kann mit dem Neigungswinkel des nematischen Direktors zur Polarisationsrichtung in Verbindung gebracht werden.

Normierte Absorbanz. Sie zeigt, welchen Anteil ihrer maximalen Intensitätsänderung die Absorptionsbande zum Zeitpunkt t erreicht hat:

$$A_{norm} = \frac{(A_t - A_{V=off})}{(A_0 - A_{V=off})} \quad (4.2)$$

wobei A_0 , $A_{V=off}$ und A_t die integralen Intensitäten der Absorptionsbande vor dem Anlegen des elektrischen Feldes (A_0), unmittelbar vor seinem Abschalten ($A_{V=off}$) und zum beliebigen Zeitpunkt t (A_t) sind. Dieser Wert spiegelt also die Geschwindigkeit der Orientierung und der Relaxation der flüssigkristallinen Substanz in der Zelle wieder und liegt im Bereich zwischen 0 und 1. A_0 und $A_{V=off}$ wurden jeweils aus 6-10 nebeneinander liegenden Datenpunkten gemittelt, um Rauschen oder mögliche Ausreißer zu eliminieren. Ausgenommen war die $A_{V=off}$ bei einer elektrischen Feldstärke von 7 V, bei der ein scharfes Minimum für die Mesogenspezifischen Absorptionen bzw. Maximum für die Absorptionsbanden der Schwingungen des aliphatischen Segmentes gemessen wurde.

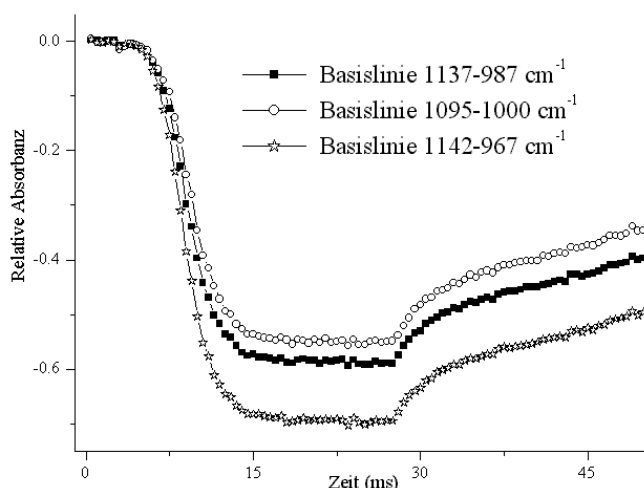


Abb. 4.24 Einfluss der Basislinienwahl auf die relative Absorbanz

Es wurde während der Auswertungen festgestellt, dass die relative Absorbanz im Bezug auf die Auswahl der Grundlinie und der Integrationsgrenzen ausgesprochen empfindlich ist. Da für die zeitaufgelösten Spektren ein erhöhter Rauschpegel charakteristisch ist, war die Integration und Basislinienwahl bandenspezifisch und manchmal sehr schwierig. Es wurde daher der Einfluss der obengenannten Parameter untersucht. In der Abb. 4.24 sind die relativen Absorbanzen der $\nu(\text{C-O-C})$ Absorptionsbande bei 1016 cm^{-1} gegen die Zeit dargestellt. Die Lage der Basislinienpunkte wurde dabei variiert. Die erhaltenen Unterschiede können dadurch erklärt werden, dass mit der Variation der Grundlinienpunkte sich die Größe des Integrals ändert, während das Ausmaß der dynamischen Änderungen immer gleich bleibt. Als Ergebnis verändert sich der dynamische Anteil in der ausgewerteten Bandenfläche und damit die relative Absorbanz.

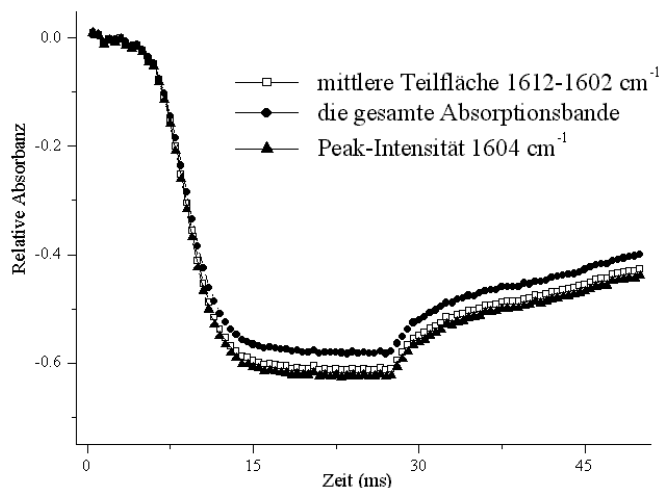


Abb. 4.25 Einfluss der Variation der Integrationsgrenzen

Tabelle 4.2 Die Basislinie und Integrationsgrenzen für die Auswertung der Absorptionsbanden in den FT-IR Spektren von 6CPB, 7CPB und 10CPB.

Schwingungen	Basislinie, cm^{-1}	Integrationsgrenzen, cm^{-1}
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2250 – 2200	2234 – 2225
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1770 – 1710	1746 – 1739
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ bei 1604 cm^{-1}	1640 – 1550	1612 – 1602
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ bei 1502 cm^{-1}	1530 – 1480	1507 – 1497
$\delta(\text{C-H})$	1480 – 1440	1470 – 1466 (linke Teilfläche)
$\nu(\text{C-O-C})$	1130 – 990	1016 – 1004 (rechte Teilfläche)
$\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$	900 – 860	884 – 885
$\nu(\text{C-H})_{\text{s}}$	3220 – 2750	2859 – 2849 (rechte Teilfläche)
$\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$	3220 – 2750	2934 – 2924

Die in der Abb. 4.25 gezeigten relativen Absorbanzen wurden durch die Variation der Integrationsgrenzen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande bei 1604 cm^{-1} erhalten. Die Auswertung über die gesamte Absorptionsbande bringt den Anteil der Seitenbereiche mit, die grundsätz-

lich mehr Rauschen enthalten und nur einen kleineren dynamischen Anteil besitzen. Die Auswertung der Peak-Intensität hat den Nachteil, dass mögliche Artefakte und zufällige Störungen im Spektrum einen deutlich stärkeren Einfluss besitzen, als bei der Teilflächenauswertung.

Ausgehend von den durchgeführten Testauswertungen wurde deshalb eine starre Basislinie festgelegt. Die Teilflächen der entsprechenden Absorptionsbanden wurden immer mit konstanten Integrationsgrenzen ausgewertet. Die Auswertebedingungen sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die beschriebenen Maßnahmen sollten die Reproduzierbarkeit und die Präzision der Auswertungen steigern. Es ist offensichtlich, dass der systematische Fehler damit nicht eliminiert werden konnte. In dieser Arbeit werden daher nur die relativen und nicht die absoluten Werte betrachtet.

V Diskussion der Ergebnisse

5.1 Statische FT-IR Messungen zur Untersuchung der Vororientierung

Die Untersuchung jeder Probe wurde mit statischen FT-IR Messungen begonnen. Wie es bereits im experimentellen Teil beschrieben wurde, ist die mittlere Vororientierung des nematischen Direktors in der Zelle sehr wichtig, um die Durchführung der zeitaufgelösten Messungen und die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern. Die Lage der optischen Achse der flüssigkristallinen Probe (die Reiberichtung oder das Maximum der Intensität der für das Mesogen charakteristischen Absorptionsbanden) wurde für die zeitaufgelösten Experimente immer der Polarisationsrichtung des elektrischen Vektors des IR-Strahles angepasst. Die Reorientierung der Moleküle in die Richtung des elektrischen Feldvektors rief in dieser Konfiguration die größten Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden hervor. Die relativen Intensitäten in einem Polardiagramm zeigten die Qualität der Vororientierung der einzelnen Segmente des Moleküls.

5.1.1 Bulk der Zelle – Transmissionsmodus

5.1.1.1 Vororientierung auf geriebenem Polyimid

Die Wechselwirkung der oberflächennahen flüssigkristallinen Moleküle mit der geriebenen Polyimid-Schicht führt zur uniaxialen homogenen Vororientierung der Flüssigkristalle in der Zelle. Im Polardiagramm (Abb. 5.1) sind die relativen Intensitäten^{****} einiger Absorptionsbanden gegen die Polarisationsrichtung aufgetragen. Die Absorptionsbanden der Schwingungen, die dem Mesogen zuzuordnen sind ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), zeigen eine deutlich höhere Intensität in Reiberichtung. Da ihre Übergangsmomente in Richtung der Moleküllängsachsen orientiert sind, deutet eine solche Intensitätsverteilung darauf hin, dass die Moleküllängsachsen parallel zur Reiberichtung liegen. Eine schmalere Einschnürung der Intensitätsverteilung der Absorptionsbanden der Schwingungen des Mesogens weisen auf die bessere Orientierung des starren Segmentes im Vergleich zur aliphatischen Kette hin.

^{****} Bei den statischen Messungen der Absorbanz in Abhängigkeit von der Polarisation der Strahlung ist die

relative Absorbanz wie folgt definiert:
$$A_{\text{rel}} = \frac{A_i - A_{\text{max}}}{A_{\text{max}}}$$

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die flüssigkristalline Probe von 7CPB bei 50°C ist in der Abb. 5.2 demonstriert. Starke Intensitätsänderungen sind bei den $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ Absorptionsbanden zu beobachten. Dagegen bewirkte die Reorientierung der Moleküle vergleichsweise schwache Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden

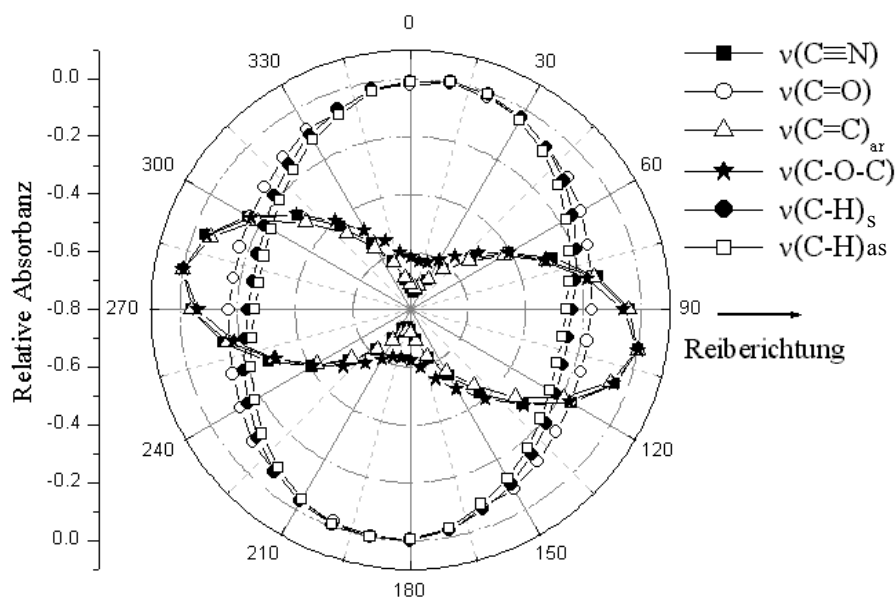


Abb. 5.1 Die polarisationsrichtungsabhängige Intensitätsverteilung verschiedener Absorptionsbanden von 7CPB auf geriebenem Polyimid bei 50°C (Transmissionsmodus)

des flexiblen aliphatischen Segmentes. Dies führte zu Schwierigkeiten bei der Auswertung dieser Absorptionsbanden in den ATR-Spektren wegen des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses.

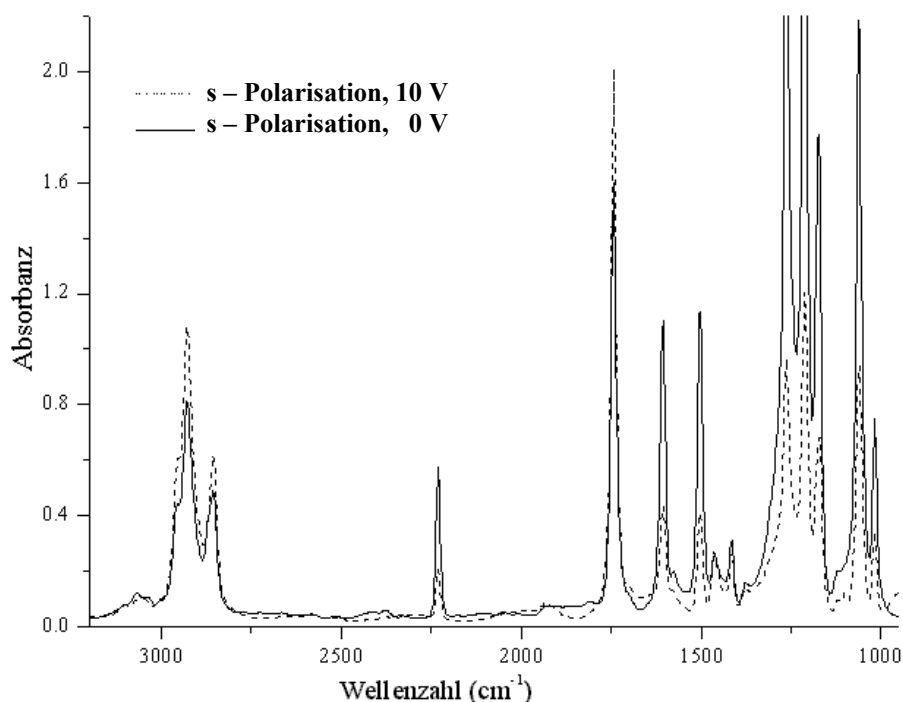


Abb. 5.2 Die FT-IR Polarisationsspektren von 7CPB mit und ohne Anlegen eines elektrisches Wechselfeldes (Transmissionsmodus, 50°C)

Die Wechselwirkung der flüssigkristallinen Moleküle von 7CPB mit einer geriebenen Polyvinylalkohol-Schicht (PVA) bewirkte ebenso eine einheitliche planare Vororientierung der Flüssigkristalle wie im obenbeschriebenen System von 6CPB, 7CPB und 10CPB auf geriebenem Polyimid und wird daher nicht noch einmal diskutiert.

Um den Hintergrund der Wechselwirkung im System Flüssigkristall – Substratoberfläche näher zu beleuchten, wurde die Vororientierung und Reorientierungsdynamik von 7CPB-Proben auf unterschiedlich vorbehandelten Orientierungsschichten untersucht.

5.1.1.2 Vororientierung auf einer ungeriebenen Polyimid-Schicht

Wird eine flüssigkristalline Substanz zwischen zwei mit einem ungeriebenen Polyimid beschichteten Substraten eingeschlossen, so bilden sich in Abwesenheit einer mechanischen Vorzugsrichtung mehrere Domänen, in denen die Moleküllängsachsen eine gewisse Vorzugsrichtung haben. Die Domänenstruktur ist deutlich in den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (Abb. 5.3). Die Substanz befand sich dabei zwischen zwei mit dem Polyimid überzogenen Quarzplatten. Die Größe der Domänen liegt im Bereich von 20 μm bis 50 μm .

Trotz der anscheinend vorherrschenden chaotischen Direktororientierung der gesamten Probe, kann eine schwache Vorzugsrichtung im Polardiagramm beobachtet werden (Abb. 5.4). Es befinden sich in der Probe also Domänen, deren Vorzugsrichtungen übereinstimmen und die in Summe eine makroskopische Vorzugsrichtung in der Probe bewirken. Diese Vorzugsrichtung ändert sich von Probe zu Probe, bleibt aber innerhalb einer Probe immer konstant. Die polarisationsrichtungsabhängigen Intensitäten der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Absorptionsbande von zwei 7CPB-Proben auf ungeriebenem Polyimid und einer auf geriebenem Polyimid sind in der Abb. 5.4 einander gegenübergestellt. Das dichroitische Verhältnis R der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Absorptionsbande ist mit den Werten von 1.5 und 1.8 wesentlich kleiner im Spektrum der Proben auf ungeriebenem Polyimid. Die Vorzugsrichtung ist tatsächlich zufällig bei jeder dieser Proben. Man spricht zwar von der Orientierung der Probe, es ist aber offensichtlich, dass die Probe nicht optisch homogen in der Zelle verteilt ist. Es wird bei allen Untersuchungen davon ausgegangen, dass der nematische Direktor zwar keine homogene, aber eine planare Orientierung zumindest in der oberflächennahen Schicht hat (die Moleküllängsachsen liegen parallel zu den Substrat-

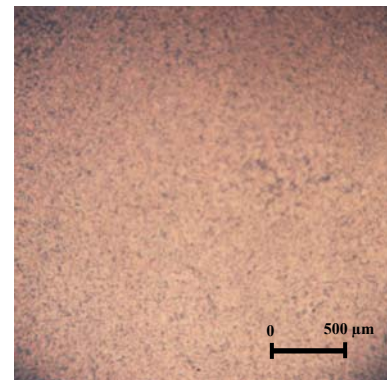


Abb. 5.3 Mikroskopische Aufnahme der Domänenstruktur von 7CPB auf ungeriebenem Polyimid (6,3x-Objektiv) (50°C)

ebenen; diese Position ist für die stäbchenförmigen Gebilde energetisch günstiger als eine andere)^{6,96}.

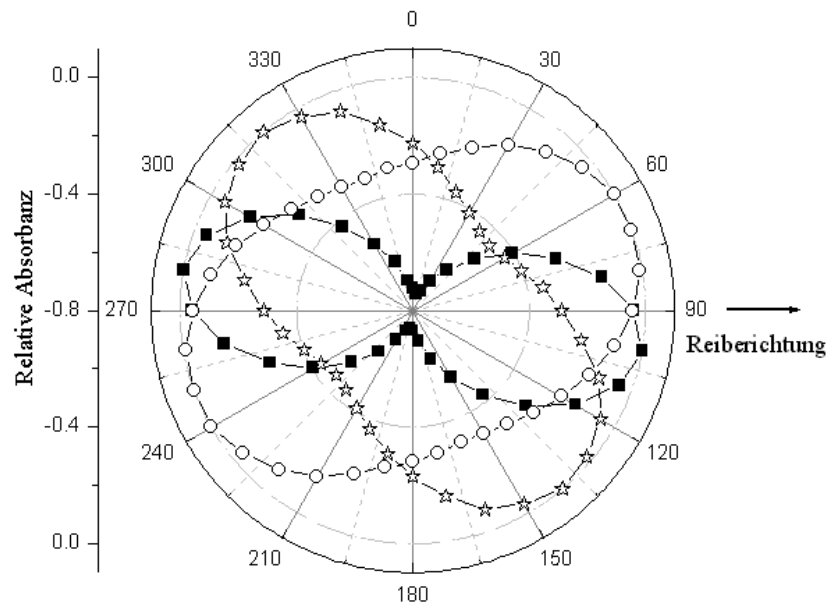


Abb. 5.4 Die polarisationsrichtungsabhängige Intensität der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Absorptionsbande von 7CPB. ■ - auf geriebenem Polyimid ($R=3.5$); ☆ - auf ungeriebenem Polyimid (Probe 1, $R=1.5$); ○ - auf ungeriebenem Polyimid (Probe 2, $R=1.8$) (Transmissionsmodus, 50°C)

5.1.1.3 Vororientierung auf blankem Germanium

Kommen die flüssigkristallinen Moleküle mit einer sauberen Germaniumoberfläche in Kontakt, so entsteht anscheinend eine ähnliche Domänenstruktur, wie sie bereits in den Systemen Flüssigkristall – ungeriebenes Polyimid beobachtet wurde. Die Domänengröße kann

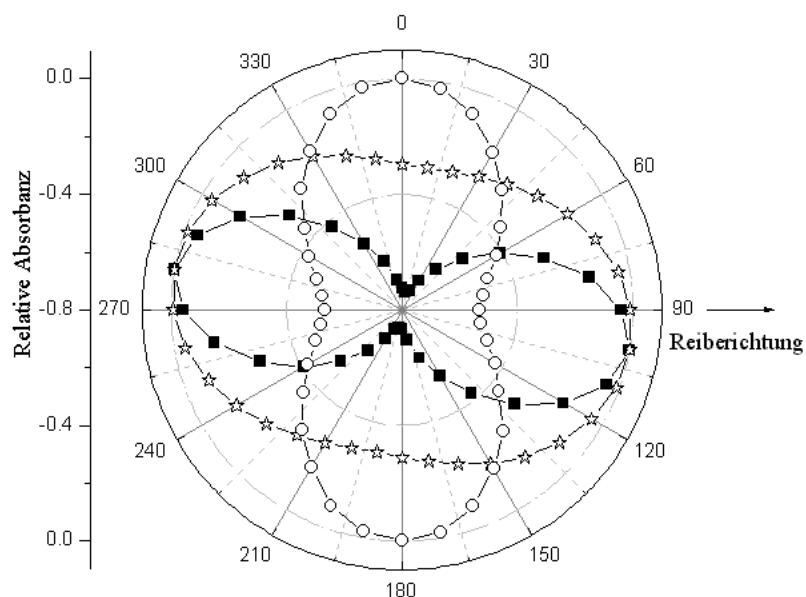


Abb. 5.5 Die polarisationsrichtungsabhängige Intensität der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Absorptionsbande von 7CPB. ■ - auf geriebenem Polyimid ($R=3.5$); ☆ - auf blankem Germanium (Probe 1, $R=1.4$); ○ - auf blankem Germanium (Probe 2, $R=2.1$) (Transmissionsmodus, 50°C)

allerdings unterschiedlich sein. Sie konnte nicht mikroskopisch nachgewiesen werden, da die Germaniumsubstrate für sichtbares Licht nicht transparent sind. Die flüssigkristalline Probe zwischen zwei sauberen Quarz-Platten zeigte wesentlich größere Domänen (Abb. 4.5) als im System auf dem geriebenen Polyimid nachgewiesen wurden (Abb. 5.3). Dies lässt vermuten, dass die Domänendimensionen durch die Eigenschaften der festen Substratoberfläche bestimmt werden.

Die polarisationsrichtungsabhängige Intensitätsverteilung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Absorptionsbande zeigt ebenso eine Vorzugsrichtung in der Probe auf dem blanken Germanium (Abb. 5.5). Bei der zweiten Probe erreicht das dichroitische Verhältnis R einen Wert von 2.1, der

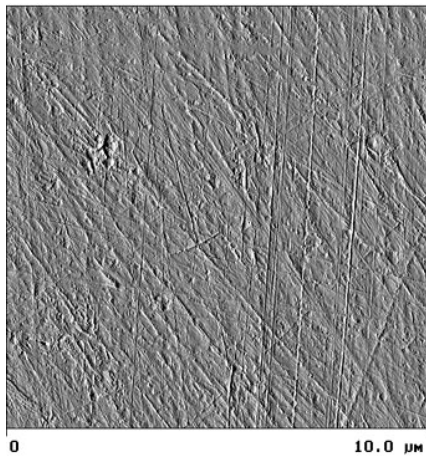


Abb. 5.6 AFM-Aufnahme einer sauberen Oberfläche eines Ge-Substrates

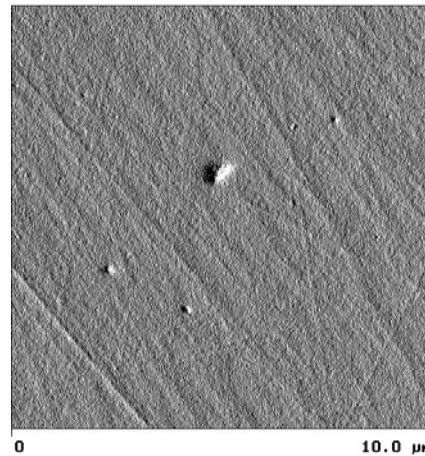


Abb. 5.7 AFM-Aufnahme einer mit Polyimid beschichteten Ge-Oberfläche

bereits ziemlich nahe an dem Wert einer mit geriebenem Polyimid vororientierten Probe liegt. Möglicher Grund dafür ist die Präsenz von Mikrorillen und Furchen, die durch das Polieren oder Schneiden an der Oberfläche des Ge-Kristalls erzeugt wurden. Die AFM-Aufnahme (Abb. 5.6) zeigt einen Ausschnitt einer Oberfläche der Ge-Elektrode. Ganz klar ist eine Rillenstruktur zu erkennen. Wie bereits im experimentellen Teil erwähnt wurde, erzeugt das Polieren durch periodische kreisförmige Bewegungen eine Oberflächendeformation (Abb. 4.9).

Die mit dem ungeriebenen Polyimid beschichtete Ge-Oberfläche (Abb. 5.7) sieht zwar glatter aus, die Rillenstruktur konnte aber wegen der kleinen Schichtdicke des Polymeres nicht eliminiert werden, so dass die Topologie der Oberfläche (Präsenz der Furchen und Rillen) in der Probe auf blankem Ge und auf unbehandeltem Polyimid sehr ähnlich ist. Dies bedeutet, dass die Unterschiede im Reorientierungsverhalten der Flüssigkristalle auf diesen Oberflä-

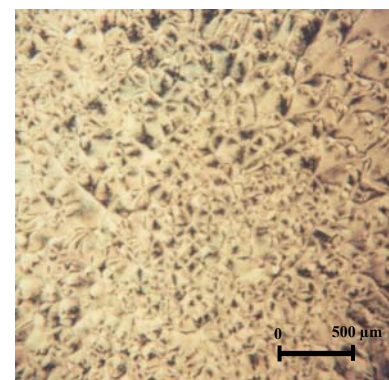


Abb. 5.8 Mikroskopische Aufnahme der Domänenstruktur von 7CPB auf ungeriebenem PVA (6,3x Objektiv) (50°C)

chen, wie auch die zeitaufgelösten Messungen im nächsten Abschnitt zeigen, durch Unterschiede in ihren chemischen Strukturen erklärt werden können.

Die FT-IR spektroskopisch erhaltenen Polardiagramme der flüssigkristallinen Substanz 7CPB auf unbehandeltem Polyvinylalkohol lieferten analoge Erkenntnisse wie die von der Vororientierung auf ungeriebenem Polyimid. Die mikroskopische Aufnahme (Abb. 5.8) zeigt dagegen, dass die Domänendimensionen der Flüssigkristalle auf dem Polyvinylalkohol mit 100-150 μm wesentlich größer als auf dem unbehandelten Polyimid (Abb. 5.3) sind. Dies deutet wiederum darauf hin, dass die chemische Struktur der Substratoberfläche die Domänenstruktur der flüssigkristallinen Substanz bestimmt.

Die FT-IR spektroskopischen Messungen liefern Erkenntnisse über die gemittelte Vororientierung des nematischen Direktors und sagen nur indirekt etwas über die Homogenität der Probe aus. Die Messungen können erfolgreich durch mikroskopische Aufnahmen ergänzt werden, so dass eine vollständige Information über den Zustand der Probe vorhanden ist. Es wurde gezeigt, dass sowohl die chemische Struktur des Substrates (PI, PVA, Ge) als auch die Topologie der festen Oberfläche (mechanische Vorzugsrichtung) die Vororientierung der Probe beeinflussen.

5.1.2 Oberflächennahe Schicht – ATR-Modus

Im ATR-Modus soll ein Zweikomponentensystem untersucht werden. Die von oben auf das ATR-Element einfallende IR-Strahlung breitet sich in der optisch dichteren Ge-Halbkugel aus und trifft an der Planfläche auf die optisch dünnere flüssigkristalline Substanz. Überschreitet der Einfallswinkel der Strahlung einen bestimmten durch die Gleichung (2.21) gegebene Grenzwert θ_c , so findet Totalreflexion statt. Dabei dringt die evaneszente Welle in das optisch dünnere Medium ein und erhält auf diese Weise die Information über die Grenzschicht, die dann zum Detektor geführt wird. Die Eindringtiefe d_p der Strahlung in die flüssigkristalline Probe ist von der Wellenlänge λ , von den Brechungsindices n der beiden Medien und vom Einfallswinkel θ abhängig und wird mit Hilfe der Gleichung (2.24) ausgewertet. Tatsächlich dringt die evaneszente Welle tiefer in die Probe. Da aber ihre Amplitude exponentiell abklingt, wird angenommen, dass die repräsentative Information über das optisch dünnere Medium von der Grenzschicht d_p vermittelt wird.

Der Einfluss der Orientierungsschicht (Polyimid, PVA) auf die Ausbreitung der evaneszenten Welle und auf die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die flüssigkristalline Probe bei der abgeschwächten Totalreflexion kann vernachlässigt werden, denn die Dicke dieser

Schicht ist mit $30\text{-}40\text{ nm}^2$ nur etwa 3-5 % der untersuchten Eindringtiefe. Andererseits dringt die Strahlung, selbst wenn tatsächlich die volle Eindringtiefe bis zur Null-Amplitude der evaneszenten Welle berücksichtigt wird, immer noch nicht tief genug ein, um die komplette Zelle (ca. $8\text{ }\mu\text{m}$) zu durchqueren und die Gegenelektrode zu erreichen.

Bevor mit den ATR-Messungen der anisotropen flüssigkristallinen Substanzen begonnen werden konnte, musste die Linearität zwischen der registrierten Intensität der Absorptionsbanden und dem Absorptionsindex der Probe κ nach dem Verfahren von Ekgasit⁶⁸ überprüft werden. Dafür soll das Verhältnis $A_{||}(\nu)=2A_{\perp}(\nu)$ gelten. Es wurden hierzu zwei Polarisationspektren mit p- und s-polarisierter Strahlung von 10CPB in der isotropen Phase (bei 61°C) mit einem Einfallswinkel von 45° aufgenommen und das Verhältnis der Flächen und der Peak-Intensitäten der Absorptionsbanden ausgewertet. Die experimentellen Daten sind in der Tab. 5.2 dargestellt. Aus der Tabelle folgt, dass sowohl die Peak-Intensitätsverhältnisse, als auch die Verhältnisse der Flächen der Absorptionsbanden der theoretischen Gleichung entsprechen. Damit können die flüssigkristallinen Verbindungen 6CPB, 7CPB und 10CPB den schwachen Absorbern zugeordnet werden, und für sie gelten ähnliche Absorptionsgesetze wie im Transmissionsmodus. Die Beziehungen (2.26) und (2.28) behalten in den untersuchten Systemen ihre Gültigkeit.

Tab. 5.2 Die Peak-Intensität- und Integral-Intensität-Verhältnisse ($A_{||}/A_{\perp}$) aus den ATR-Messungen von 10CPB beim Einfallswinkel von 45° in der isotropen Phase

<i>Schwingung</i>	<i>Wellenzahl, cm^{-1}</i>	<i>$A_{ }/A_{\perp}$ (Peak)</i>	<i>$A_{ }/A_{\perp}$ (Fläche)</i>
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2230	1.88	1.91
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1735	2.13	2.10
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1604	1.93	1.94
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1465	1.87	1.85
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{s}}$	2857	1.87	1.82
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as}}$	2925	1.95	1.95

Zur Untersuchung der Vororientierung der flüssigkristallinen Moleküle in der oberflächennahen Schicht wurden zwei Polarisationspektren gemessen, wobei die Polarisation der IR-Strahlung als s-Polarisation fixiert blieb und nur die Zelle um 90° gedreht wurde. Im weiteren Verlauf wurde der Einfallswinkel von 28° bis 60° variiert, so dass unterschiedliche oberflächennahe Schichtdicken der Probe erfasst werden konnten. Das ausgewertete dichroitische

Verhältnis für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C}-\text{H})_s$ Absorptionsbanden von 6CPB ist gegen die Eindringtiefe d_p in der Abb. 5.9 dargestellt.

Es fällt in Abb. 5.9 auf, dass die Form der Abhängigkeit sehr seltsam ist. Bei den Mesogen-spezifischen Absorptionsbanden ist die Vororientierung ganz nahe an der Elektrodenoberfläche vergleichbar mit der im Bulk, nimmt aber mit der Eindringtiefe etwas zu und fällt bei 500-600 nm rasch ab. Die Maxima der Kurven liegen bei unterschiedlichen Eindringtiefen, gehören aber zu einem Einfallswinkel. Dies ist eine schwer verständliche Abhängigkeit der experimentellen Werte. Außerdem zeigt die $\nu(\text{C}-\text{H})_s$ Absorptionsbande ein dichroitisches Verhältnis, das mit einem Wert von >1 absolut unnatürlich ist. Dies würde bedeuten, dass es innerhalb der Grenzschicht einen Bereich geben sollte, in dem sich die aliphatische Kette senkrecht zum Mesogen ausrichtet.

Die beobachteten Artefakte deuten darauf hin, dass bei den Auswertungen ein wichtiger Faktor nicht berücksichtigt wurde, der in enger Verbindung mit dem Einfallswinkel und der Wellenlänge der IR-Strahlung steht. Aus der Gleichung (2.24) bzw. (2.29) folgt, dass dieser Faktor der Brechungsindex n der flüssigkristallinen Probe sein muss.

Liegt die Reiberichtung (Vorzugsrichtung der flüssigkristallinen Substanz) parallel zur

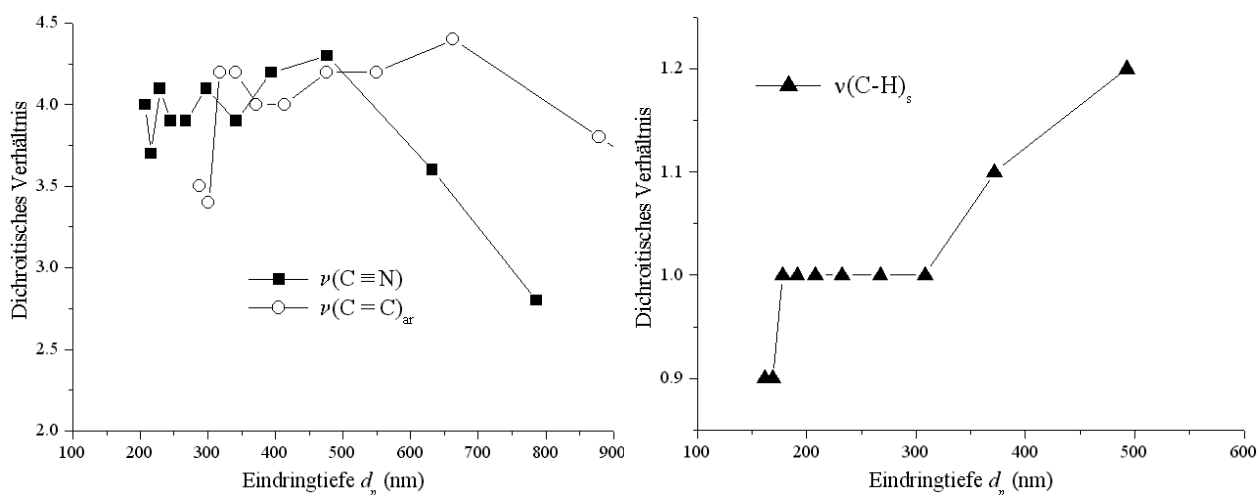


Abb. 5.9 Das dichroitische Verhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ (links) und $\nu(\text{C}-\text{H})_s$ (rechts) Absorptionsbanden aus den ATR-Spektren von 6CPB bei 45°C vs. die Eindringtiefe d_p .

Polarisationsrichtung, so schwingt der elektrische Feldvektor der einfallenden IR-Strahlung parallel zur optischen Achse des Flüssigkristalls. Die Strahlung breitet sich mit einer Geschwindigkeit aus, die sich durch den außerordentlichen Brechungsindex n_e beschreiben lässt. Dreht man die Richtung der optischen Achse um 90° , so wird die Ausbreitung des Strahles durch den ordentlichen Brechungsindex n_o bestimmt. Mit der Annahme $n_e > n_o$ ist die durch die Gleichungen (2.24) ausgewertete Eindringtiefe d_p größer für den Fall, in dem die optische

Achse des Flüssigkristalls parallel zur Polarisationsrichtung steht. Daher mussten die Absorptionswerte, die in dieser Konfiguration gemessen wurden, entsprechend korrigiert werden. Die Brechzahlen n_e und n_o sowie die Absorptionsindices κ , die Bestandteil des komplexen Brechungsindex \hat{n} sind, konnten im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht bestimmt werden. Dies hängt damit zusammen, dass die Messung der vier Reflexionen mit der optischen Achse der Probe parallel und senkrecht zu der s- und p-polarisierten Strahlung für die Lösung der Fresnel'schen Gleichungen⁶² die höchste Präzision erfordern. Dies konnte wegen der Streuverluste, eines bestimmten Querschnittes des Strahlenbündels und fehlender Perfektion der Halbkugel nicht gewährleistet werden.

Um herauszufinden, ob die Annahme über den starken Einfluss des Brechungsindexunterschiedes richtig ist, wurden die Werte für die außerordentliche Brechzahl n_e und die ordentliche Brechzahl n_o für 6CPB dem 600-1000 nm Wellenlängenbereich der Literatur entnommen^{97,98}, eine Auswertung der Absorptionsindices κ durchgeführt und das dichroitische Verhältnis R erneut berechnet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in der Abb. 5.10 dargestellt. Die Kurven zeigen jetzt einen deutlich unterschiedlichen Verlauf zur Abb. 5.9. Durch die Normierung wurden alle Artefakte eliminiert. Die Werte des dichroitischen Verhältnisses für die verschiedenen Einfallswinkel liegen mit kleinen Abweichungen dicht beieinander und bilden eine fast waagerechte Abhängigkeit. Die erhaltenen korrigierten Ergebnisse können

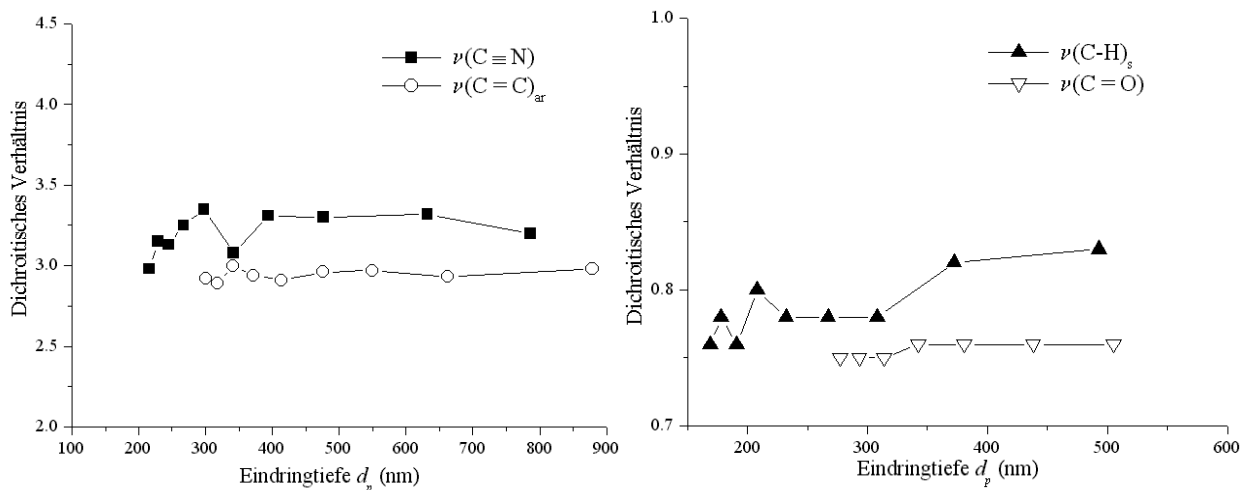


Abb. 5.10 Das korrigierte dichroitische Verhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$, (links) und $\nu(\text{C}-\text{H})_s$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ (rechts) Absorptionsbanden aus den ATR-Spektren von 6CPB bei 45°C vs. die Eindringtiefe d_p . ($n_e=1,64$, $n_o=1,51$ ^{97,98})

aber nur als Näherung betrachtet werden, da die absoluten Werte der beiden Brechzahlen beim Übergang in den infraroten Wellenlängenbereich abnehmen. Die Größenordnung der Doppelbrechung Δn bleibt aber erhalten.

Aus diesem Grunde kann die Vororientierung der Moleküle in der oberflächennahen Schicht durch das Auswerten des dichroitischen Verhältnisses mit der Vororientierung im Bulk nicht verglichen werden. Der Ordnungsparameter der Moleküle in der oberflächennahen Schicht kann aber nicht kleiner sein als im Bulk, da die an der Oberfläche liegenden Moleküle durch Wechselwirkung mit der mechanisch vorbehandelten Orientierungsschicht eine Vorzugsrichtung erhalten und aufgrund zwischenmolekularer Kräfte die Orientierung der Bulk-Moleküle in der gesamten Zelle initiieren.

Das Anlegen eines externen elektrischen Feldes verursacht den Fredericksz-Übergang oder den sogenannten homogen-homöotrop-Übergang in der flüssigkristallinen Substanz. Die Moleküllängsachsen reorientieren sich aufgrund der positiven dielektrischen Anisotropie in den energetisch günstigeren Zustand parallel zu den elektrischen Feldlinien und senkrecht zu den Elektrodenebenen. Die Reorientierung führt zu Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden im FT-IR Spektrum, denn die Position des Übergangsmomentes der Bindung ändert sich bezüglich der fixierten Polarisationsrichtung. Die den Schwingungen des Mesogens zugeordneten Absorptionsbanden (mit Ausnahme der C=O-Bindung) verlieren an Intensität, während die der aliphatischen Kette und der C=O Funktionalität infolge dieser Reorientierung an Intensität gewinnen. Die entsprechenden relativen Intensitätsänderungen in % bezüglich der Anfangsintensität der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ bei 1604 cm^{-1} und der $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as}}$ bei 2921 cm^{-1} sind am Beispiel von 6CPB in der Tab. 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3 Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as}}$ – Absorptionsbanden von 6CPB bei 45°C verursacht durch das Anlegen des elektrischen Feldes von 10 V

<i>Schwingung</i>	<i>Messmodus</i>	<i>Relative Intensitätsänderung</i> $(A_V^{\text{§§§§}} - A_0)/A_0, \%$
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	<i>Transmission</i>	-64
	<i>ATR ($d_p=0.5\ \mu\text{m}$)</i>	-33
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as}}$	<i>Transmission</i>	27
	<i>ATR ($d_p=0.3\ \mu\text{m}$)</i>	5

Die Tabelle zeigt, dass die Größe der durch die Reorientierung verursachten Intensitätsänderungen der Mesogen-spezifischen Absorptionsbanden in der oberflächennahen Schicht zweimal kleiner ist als im Zelleninneren. Bei den Absorptionsbanden der aliphatischen Kette ist diese Änderung noch signifikanter. Es deutet darauf hin, dass während im

§§§§ A_V – die Intensität der Absorptionsbande bei einem angelegten elektrischen Feld

Bulk-Bereich der nematische Direktor (die gemittelte Richtung der Moleküllängsachsen) sich etwa parallel zu den elektrischen Feldlinien orientiert, ist er in der elektrodennahen Schicht nicht parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet, sondern geneigt.

Der Einfluss des Brechungsindex wurde bei diesen Messungen nur indirekt berücksichtigt. Die Umschaltung der Moleküllängsachsen in die Richtung des elektrischen Feldvektors ändert die Lage der optischen Achse bezüglich der Polarisationsrichtung und die Eindringtiefe d_p wird nun durch die ordentliche Brechzahl n_o bestimmt. Die Eindringtiefe d_p ist also kleiner, wenn das Wechselfeld eingeschaltet ist. Die Absorbanz A_t in der Gleichung 4.1 (A_V in der Tab.5.3) muss entsprechend umgerechnet werden. Bei den Mesogen-spezifischen Absorptionsbanden wird der Zähler bei konstantem Nenner kleiner, so dass die gesamte absolute Größe der Änderungen kleiner wird. Damit werden die Unterschiede zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht noch deutlicher. Bei den dem aliphatischen Segment zugeordneten Absorptionsbanden nimmt die umgerechnete relative Absorbanz zu, so dass die starken Unterschiede der oberflächennahen Schicht zum Bulk (5-6 mal) bei Korrektur etwas kleiner werden. Durch den Einfluss der unterschiedlichen Brechzahlen konnte auch erklärt werden, warum die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C-H})$ Absorptionsbanden nach dem Einschalten des elektrischen Feldes manchmal negativ waren. Dies stellte ein erhebliches Hindernis bei der Auswertung der zeitaufgelösten Daten im Hinblick auf die Reorientierung des flexiblen Segmentes dar.

Obwohl die statischen ATR-Messungen die Unterschiede in der Direktororientierung unter dem Einfluss des elektrischen Wechselfeldes bereits zeigen konnten, ist die Dynamik dieser Umschaltung unbekannt geblieben. Es konnte nur begrenzte Information über den Orientierungsgrad im Zelleninneren und in der oberflächennahen Schicht gewonnen werden. Da das Ansprechen der Zellen in einem Display mit einem kurzen elektrischen Puls erfolgt, ist das komplette Verständnis des Reorientierungsprozesses als Funktion der Temperatur, der elektrischen Spannung, der Vororientierung im Bulk und in der elektrodennahen Schicht von großer Bedeutung. Deswegen wurden weitere Experimente zur Untersuchung der dynamischen Reorientierungsprozesse der 6CPB, 7CPB und 10CPB mit Hilfe der zeitaufgelösten Step-Scan FT-IR Spektroskopie im Transmissions- und ATR-Modus durchgeführt.

5.2 Zeitaufgelöste FT-IR Messungen im Bulk und in der oberflächennahen Schicht

Im Folgenden wird der Einfluss der unterschiedlichen experimentellen Parameter und Bedingungen auf den dynamischen Reorientierungsprozess der flüssigkristallinen Proben in der Zelle diskutiert. Für die Beschreibung der Qualität und der Geschwindigkeit der Orientierung der flüssigkristallinen Substanzen im elektrischen Feld werden der Orientierungsgrad (relative Absorbanz A_{rel} bezogen auf den in Richtung des elektrischen Feldvektors maximal orientierten Zustand (Gl. 4.1)) und die Reorientierungsgeschwindigkeit (normierte Absorbanz A_{norm} (Gl. 4.2)) bzw. Ansprechzeit (ms) herangezogen.

5.2.1 Einfluss der elektrischen Feldstärke

Sparsamer Energieverbrauch der LC-Displays ist eine wichtige Voraussetzung für deren mobile Anwendungen, z. B. in tragbaren elektronischen Geräten. Dafür muss die Reaktion des flüssigkristallinen Systems auf die Änderungen der Spannung bekannt sein und letztendlich eine optimale elektrische Feldstärke gefunden werden, die der Erfüllung der Energieeinsparung Rechnung trägt. Bei den Untersuchungen des Einflusses der Spannung auf die Ansprechzeit der Flüssigkristalle im Transmissionsmodus, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden¹⁵, lag der Spannungsbereich zwischen 5 und 7 Volt und das System konnte bei der Kürze des elektrischen Pulses nicht komplett reorientieren. Die Ansprechzeit lag deutlich über 25 ms, was für moderne Anwendungen wenig interessant ist. Die Verlängerung des elektrischen Pulses würde eine nicht akzeptable Messzeit bedeuten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Feldstärkebereich bis auf 14 Volt erweitert, so dass die vollständige Umschaltung der Flüssigkristalle bei einer Steuerpulslänge von 23 ms gewährleistet war.

5.2.1.1 Der Orientierungsgrad

Die Stärke des angelegten elektrischen Wechselfeldes übt den gleichen Einfluss auf den Orientierungsgrad der untersuchten homologen Reihe in der oberflächennahen Schicht und im Zelleninneren aus. Die relative Absorbanz A_{rel} der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorption in den zeitaufgelösten Transmissions- (links) und ATR-Spektren (rechts) ist anhand des Beispiels von 10CPB bei 59°C in der Abb. 5.11 dargestellt.

Offensichtlich bewirkt die steigende Spannung eine starke Zunahme des Orientierungsgrades. Die auf das flüssigkristalline System wirkenden elektrischen Kräfte verursachen eine bessere Ausrichtung der Moleküllängsachsen entlang der elektrischen Feldlinien und damit eine größere Intensitätsänderung der spezifischen Absorptionsbanden. Der Verlauf der

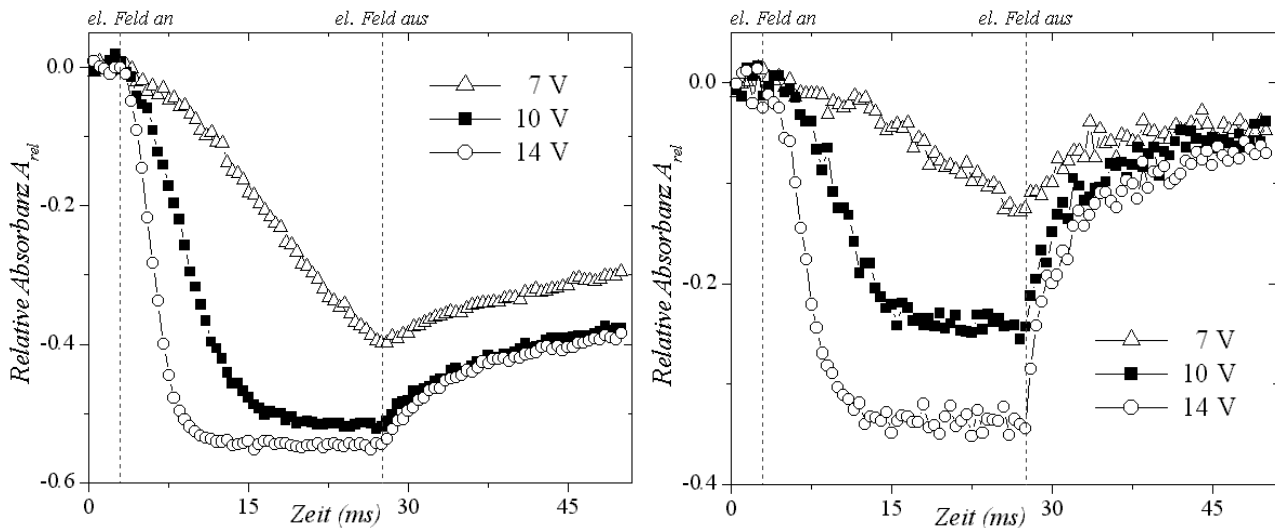


Abb. 5.11 Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den Orientierungsgrad von nCPBs im Bulk (links) und in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$) (rechts). Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande in zeitaufgelösten FT-IR Spektren von 10CPB bei 59°C (Orientierungsschicht: geriebenes Polyimid (PI))

relativen Absorbanz bei einer Spannung von 7 V zeichnet sich durch einen langsameren Anstieg in der Orientierungsphase aus und unterscheidet sich wesentlich von dem bei 10 V und 14 V. Er stimmt gut mit den Ergebnissen von Okretic¹⁵ überein.

Im Transmissionsmodus (Abb. 5.11 links) ist der Unterschied zwischen dem Orientierungsgrad bei 10 V und 14 V gering im Vergleich zu dem Unterschied zwischen dem Orientierungsgrad bei 7 V und 10 V. Das deutet darauf hin, dass bei 10 V die Moleküllängsachsen im Bulk fast die bestmögliche Orientierung erreicht haben, so dass eine weitere Zunahme der Spannung nur noch einen kleinen Einfluss auf das System hat. Dagegen konnte der Orientierungsgrad in der oberflächennahen Schicht durch Anlegen einer höheren Spannung von 14 V deutlich verbessert werden. Dies spricht für eine begrenzte Bewegungsfreiheit

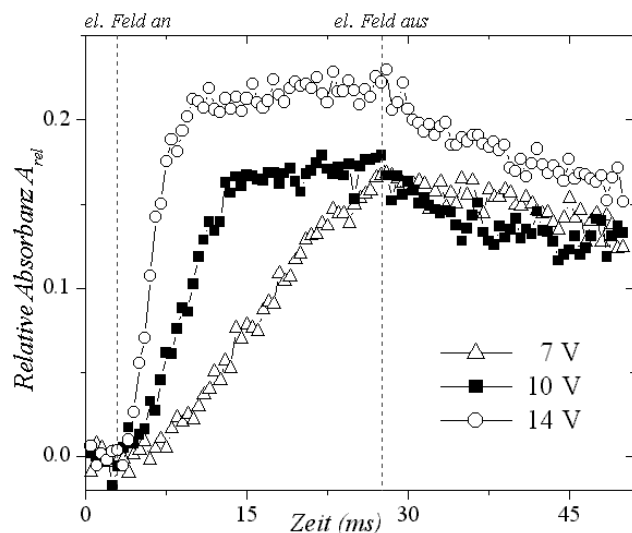


Abb. 5.12 Relative Intensitätsänderungen der $\nu(C-H)_s$ Absorptionsbande im Bulk von 10CPB bei 59°C (Orientierungsschicht: geriebenes PI)

der flüssigkristallinen Moleküle in der Nähe der Elektrodenoberfläche im Vergleich zu den Bulk-Molekülen.

In der Abb. 5.12 sind die relativen Intensitätsänderungen der Absorptionsbande der symmetrischen Streckschwingung $\nu(\text{C-H})_s$ des aliphatischen Segmentes dargestellt. Die Spannungsabhängigkeit des Orientierungsgrades ähnelt der des Mesogens aus der Abb. 5.11 mit dem Unterschied, dass die Intensität dieser Absorptionsbande während der Reorientierung ansteigt. Das aliphatische Segment zeigt einen wesentlich kleineren Orientierungsgrad verglichen mit dem Mesogen. Dies ist auf eine schlechtere Vororientierung und eine größere Beweglichkeit der aliphatischen Kette zurückzuführen.

Der Orientierungsgrad von 10CPB und 7CPB in Abhängigkeit von der Temperatur und der elektrischen Spannung ist in den Tabellen 5.4 bzw. 5.5 wiedergegeben.

Tab. 5.4 Orientierungsgrad A_{rel} von 7CPB bei verschiedenen experimentellen Parametern

$T^\circ\text{C}$	Schwingung	Messmodus	7 V	10 V	14 V
45°C	$\nu(\text{C=C})_{ar}$	Transmission	-0.45	-0.66	-0.70
		ATR ($d_p = 0.7 \mu\text{m}$)	-0.13	-0.31	-0.36
	$\nu(\text{C-H})_s$	Transmission	0.23	0.29	0.30
50°C	$\nu(\text{C=C})_{ar}$	Transmission	-0.47	-0.65	-0.68
		ATR ($d_p = 0.7 \mu\text{m}$)	-0.20	-0.31	-0.44
	$\nu(\text{C-H})_s$	Transmission	0.23	0.30	0.28
55°C	$\nu(\text{C=C})_{ar}$	Transmission	-0.50	-0.63	-0.66
		ATR ($d_p = 0.7 \mu\text{m}$)	-0.25	-0.30	-0.35
	$\nu(\text{C-H})_s$	Transmission	0.23	0.26	0.29

Tab. 5.5 Orientierungsgrad A_{rel} von 10CPB bei verschiedenen experimentellen Parametern

$T^\circ\text{C}$	Schwingung	Messmodus	7 V	10 V	14 V
57°C	$\nu(\text{C=C})_{ar}$	Transmission	-0.37	-0.55	-0.59
		ATR ($d_p = 0.7 \mu\text{m}$)	-0.15	-0.27	-0.36
	$\nu(\text{C-H})_s$	Transmission	0.17	0.26	0.27
59°C	$\nu(\text{C=C})_{ar}$	Transmission	-0.40	-0.52	-0.55
		ATR ($d_p = 0.7 \mu\text{m}$)	-0.13	-0.24	-0.34
	$\nu(\text{C-H})_s$	Transmission	0.16	0.18	0.22

Die Orientierungsgrade bei den Spannungen von 10 und 14 Volt in beiden Tabellen wurden durch eine Mittelung der relativen Absorbanzen A_{rel} in den letzten 5 ms vor dem Abschalten des elektrischen Feldes bestimmt. Die durch die Streuung der experimentellen Daten hervorgerufene relative Standardabweichung S_r^{*****} ist in der Tabelle 5.6 dargestellt. Hierbei handelt sich um die maximalen Werte. Diese liegen bei den beiden höheren Spannungen (10V, 14 V) auf einem vergleichbaren Niveau. Als Orientierungsgrad bei einer Spannung von 7 V wird die relative Absorbanz A_{rel} unmittelbar vor dem Abschalten des elektrischen Feldes definiert. Ihre relative Standardabweichung wurde auf ähnliche Weise wie die der Ansprechzeit abgeschätzt und wird im folgenden noch näher erläutert.

Tab. 5.6 Die Maximalwerte der relativen Standardabweichung S_r der Auswertung der Orientierungsgrade aus den Tabellen 5.4 und 5.5

Schwingung	Messmodus	7 CPB			10 CPB		
		7 V	10 V	14 V	7 V	10 V	10 V
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	Transmission	0.6%	0.2%	0.2%	1%	0.5%	0.5%
	ATR ($d_p=0.7 \mu\text{m}$)	4%	2%	2%	6%	4%	4%
$\nu(\text{C}-\text{H})_s$	Transmission	2%	2%	2%	6%	3%	3%

Wie man aus den Tabellen 5.4 und 5.5 entnehmen kann, sind die zuvor beschriebenen Effekte, die auf dem Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den Orientierungsgrad von 7CPB und 10CPB basieren, sehr gut reproduzierbar. Etwas höhere Werte der relativen Standardabweichung für den Orientierungsgrad der aliphatischen CH-Funktionalitäten aus den Transmissionsspektren und der aromatischen Funktionalitäten aus den ATR-Spektren sind auf die geringen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}-\text{H})_s$ Absorption bzw. ein niedrigeres Signal/Rausch-Verhältnis im ATR-Modus zurückzuführen.

5.2.1.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit

Der Verlauf der normierten Absorbanz der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande aus den FT-IR Spektren von 10CPB in der oberflächennahen Schicht bei unterschiedlichen Spannungen ist in der Abb. 5.13 wiedergegeben. Bei einer Feldstärke von 14 Volt wird das größte elektrische

***** Die relative Standardabweichung $S_r = \frac{S}{\bar{x}}$, $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$, wobei x_i der Messwert, \bar{x} der Mittelwert und n die Anzahl der Messwerte sind¹⁰².

Drehmoment auf die Moleküle ausgeübt. Die Moleküllängsachsen werden dazu gezwungen, schneller die energetisch günstige Lage einzunehmen und reorientieren sich rascher. Die Ansprechzeit des flüssigkristallinen Systems beträgt bei der höchsten Spannung von 14 V etwa 7 ms. Je höher also die Spannung ist, desto schneller erfolgt der Fredericksz-Übergang in der Zelle sowohl im Bulk als auch in der oberflächennahen Schicht. Die Relaxationsphase der flüssigkristallinen Moleküle zurück in den Ausgangszustand mit den Moleküllängsachsen parallel zu den Zellwänden zeigt keine starken Unterschiede zwischen den drei elektrischen Feldstärken. Nur bei der niedrigsten Spannung von 7 V ist eine etwas langsamere Rückstellung zu beobachten.

Eine Gesamtübersicht der Ansprechzeiten bei unterschiedlichen Spannungen und Temperaturen ist für 7CPB und 10CPB in den Tabellen 5.7 bzw. 5.8 aufgeführt. Als An-

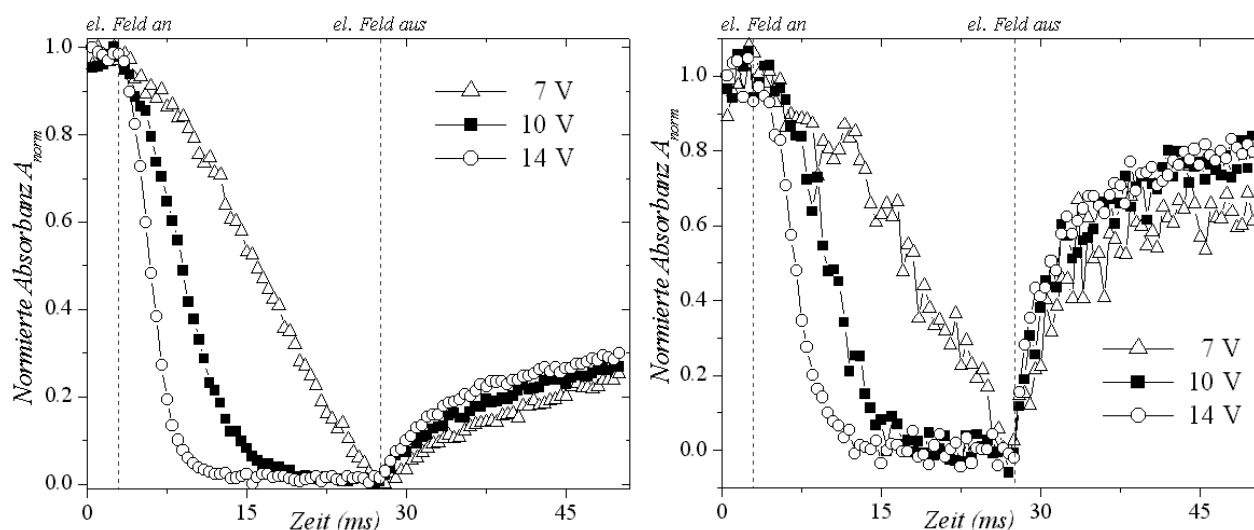


Abb. 5.13 Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die Reorientierungsgeschwindigkeit von *n*CPBs im Bulk (links) in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$) (rechts). Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in zeitaufgelösten FT-IR Spektren von 10CPB bei 59°C (Orientierungsschicht: gestricheltes PI)

sprechzeit wird hier die Zeit (in ms) definiert, in der die Absorptionsbande 80% ihrer maximalen, durch Reorientierung in die Richtung des elektrischen Feldvektors bedingten Intensitätsänderung erreicht. Zur Abschätzung des Streubereiches der Messwerte wurde hier eine lineare Regression der normierten Absorbanz in einem kleinen Bereich um den Wert $A_{\text{norm}}=0.2$ (bzw. $A_{\text{norm}}=0.8$ für die $\nu(\text{C}-\text{H})_s$) durchgeführt. Dabei wurde die Zeit-Achse als y-Achse definiert. Die relative Standardabweichung dieser linearen Regression (engl. standard deviation of fit)^{†††††} ist in der Tabelle 5.9 dargestellt. Auch in diesem Falle handelt es sich um

on of fit)⁺⁺⁺⁺ ist in der Tabelle 5.9 dargestellt. Auch in diesem Falle handelt es sich um die maximalen Werte der relativen Standardabweichung für die jeweiligen Spannungen. Die Fehlerabschätzung für den Orientierungsgrad bei der Spannung von 7 V wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, da die maximale Orientierung noch nicht erreicht wurde.

Tab. 5.7 Ansprechzeiten (in ms) von 7CPB bei unterschiedlichen Spannungen und Temperaturen

<i>T</i> °C	<i>Schwingung</i>	<i>Messmodus</i>	<i>7 V</i>	<i>10 V</i>	<i>14 V</i>
45°C	v(C=C) _{ar}	Transmission	21.5	11.7	6.5
		ATR (d _p =0.7 μm)	21.5	13.0	7.0
	v(C-H) _s	Transmission	20.3	10.8	6.0
50°C	v(C=C) _{ar}	Transmission	20.6	10.0	5.4
		ATR (d _p =0.7 μm)	21.3	11.7	6.0
	v(C-H) _s	Transmission	20.0	10.0	5.2
55°C	v(C=C) _{ar}	Transmission	20.1	8.5	4.7
		ATR (d _p =0.7 μm)	19.7	10.0	5.3
	v(C-H) _s	Transmission	20.9	8.3	4.9

Tab. 5.8 Ansprechzeiten (in ms) von 10CPB bei verschiedenen Spannungen und Temperaturen

<i>T</i> °C	<i>Schwingung</i>	<i>Messmodus</i>	<i>7 V</i>	<i>10 V</i>	<i>14 V</i>
57°C	v(C=C) _{ar}	Transmission	20.5	12.8	6.8
		ATR (d _p = 0.7 μm)	22.0	13.0	7.8
	v(C-H) _s	Transmission	22.8	11.1	6.9
59°C	v(C=C) _{ar}	Transmission	19.3	9.7	5.0
		ATR (d _p = 0.7 μm)	21.1	10.4	6.0
	v(C-H) _s	Transmission	21.4	9.4	5.4

⁺⁺⁺⁺ Die relative Standardabweichung der linearen Regression: $S_r = \frac{1}{y_{80}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (A + Bx_i))^2}{n-2}}$, wobei

y_{80} die Zeit bei $A_{norm} = 0.2$ (bzw. $A_{norm} = 0.8$ für v(C-H)_s), y_i , x_i die Datenpunkte, A und B die Koeffizienten der linearen Regression und n die Anzahl der Datenpunkte sind.

Die zuvor diskutierte Spannungsabhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeit konnte auch anhand der Ansprechzeiten bei allen Messungen bestätigt werden (siehe Tab. 5.7 und 5.8).

Tab. 5.9 Die Maximalwerte der relativen Standardabweichung der Ansprechzeiten aus den Tabellen 5.7 und 5.8

Schwingung	Messmodus	7 CPB			10 CPB		
		7 V	10 V	14 V	7 V	10 V	10 V
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	Transmission	1%	1%	1%	1.5%	1.5%	1.5%
	ATR ($d_p=0.7 \mu\text{m}$)	2.5%	3%	3%	6%	4%	4%
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{s}}$	Transmission	1.6%	1.5%	1.5%	5%	6%	6%

5.2.2 Einfluss der Temperatur

Die Anzeigeelemente sollen in einem breiten Temperaturbereich einsatzbereit sein. Deswegen gehört die Temperatur zu den Faktoren, deren Einfluss auf das Verhalten eines in einem Display eingesetzten Flüssigkristalls sehr gut bekannt sein sollte. Eine Änderung der Temperatur bewirkt eine Änderungen der Orientierung und der Ansprechzeit in beiden Zellenbereichen – im Bulk und in der oberflächennahen Schicht.

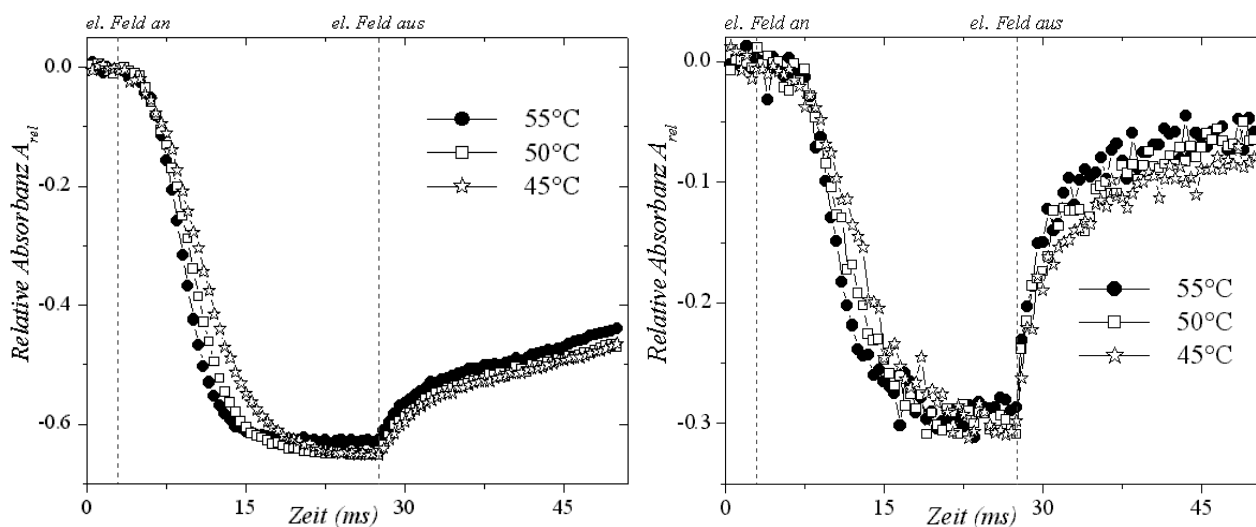


Abb. 5.14 Einfluss der Temperatur auf den Orientierungsgrad von nCPBs im Bulk (links) und in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$) (rechts). Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in zeitaufgelösten FT-IR Spektren von 7CPB bei 10 V (Orientierungsschicht: geriebene PI)

5.2.2.1 Der Orientierungsgrad

Die Temperatur beeinflusst den Orientierungsgrad aller untersuchten Substanzen im Zelleninneren und in der Elektrodennähe. Die Intensitätsprofile bei unterschiedlichen Temperaturen am Beispiel der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande bei 1604 cm^{-1} aus den zeitaufgelösten Transmissions- und ATR-Spektren von 7CPB sind in der Abb. 5.14 dargestellt (Tabellarische Gesamtübersicht siehe auch Tab.5.4 und 5.5). Eine steigende Temperatur führt zur Abnahme der Viskosität und des Ordnungsparameters S wegen der Verstärkung der thermischen Bewegung der Moleküle. Die Ordnung der Moleküllängsachsen ist gelockert und der Orientierungsgrad nimmt leicht ab. Offensichtlich würden die Unterschiede noch größer, wenn die Dauer des elektrischen Steuerpulses verlängert wird, da die Intensität der Absorptionsbanden bei niedrigeren Temperaturen von 45°C und 50°C noch keinen Sättigungspunkt erreicht hat.

Bei der elektrischen Spannung von 7 V kann eine komplette Reorientierung des flüssigkristallinen Systems bei der gegenwärtigen Länge des elektrischen Pulses von 24.5 ms nicht stattfinden und die Intensität der Absorptionsbande erreicht keinen konstanten Wert, wie es in der Abb. 5.15 für den Bulk und für die oberflächennahe Schicht dargestellt ist. In diesem

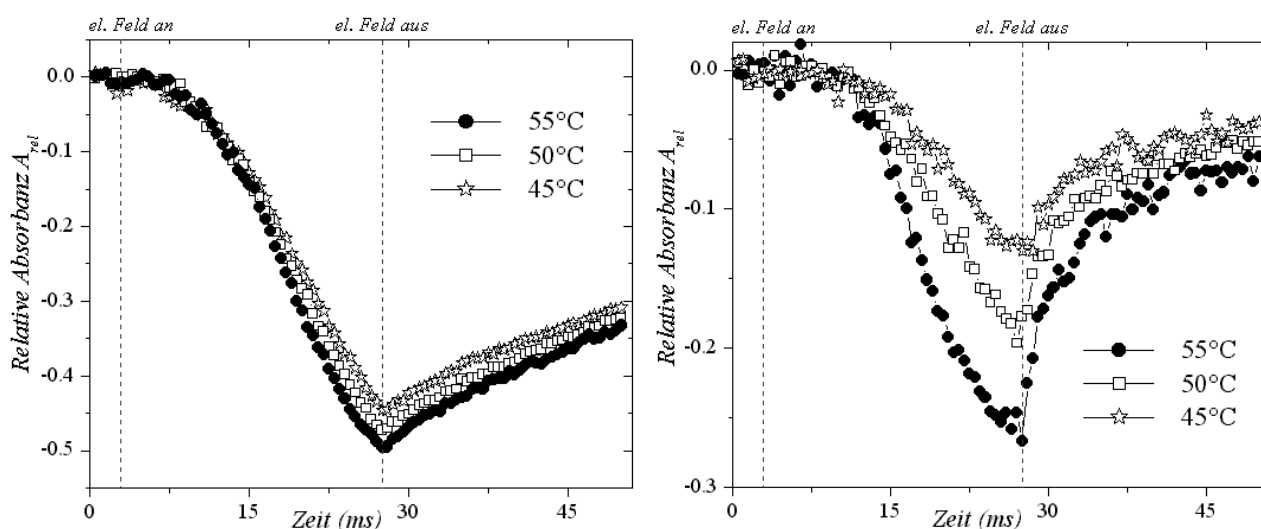


Abb. 5.15 Einfluss der Temperatur auf den Orientierungsgrad von nCPBs im Bulk (links) und in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7\text{ }\mu\text{m}$) (rechts) bei der niedrigen Spannung von 7 V . Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in zeitaufgelösten FT-IR Spektren von 7CPB (Orientierungsschicht: geriebenes PI)

Fall bewirkt eine niedrigere Viskosität die Zunahme der Reorientierungsgeschwindigkeit, so dass bei kurzzeitig angelegtem Feld der Direktor eine größere Strecke in Richtung des Feldvektors zurücklegt, als bei höheren Viskositätswerten. Diese Erkenntnis ist besonders relevant für die Ansteuerung der flüssigkristallinen Materialien in Anzeigeelementen, in denen nur mit kurzen Steuerpulsen gearbeitet wird.

Die Tabellen 5.4 und 5.5 zeigen den Einfluss der Temperatur auf den Orientierungsgrad. Ausgenommen von wenigen Ausreißern (z.B. in den ATR-Spektren von 7CPB bei 14 V und 50°C bzw. 55°C und in den ATR-Spektren von 10CPB bei 7V) bestätigen die tabellarisch aufgeführten Werte die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten. Das Auftreten von Ausreißern in den aus ATR-Spektren gewonnenen Daten ist auf einen schwächeren Einfluss der Temperatur im Vergleich zu den der Spannung auf den Orientierungsgrad zurückzuführen. Zudem ist auch das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren in diesem Messmodus niedriger.

5.2.2.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit

Wie bereits oben erwähnt wurde, verursacht die steigende Temperatur eine Abnahme der Viskosität im flüssigkristallinen System. Damit trägt sie zu einem Anstieg der Ansprechzeiten der Moleküle bei, wie es in den Tabellen 5.7 und 5.8 ausführlich dargestellt ist. Die

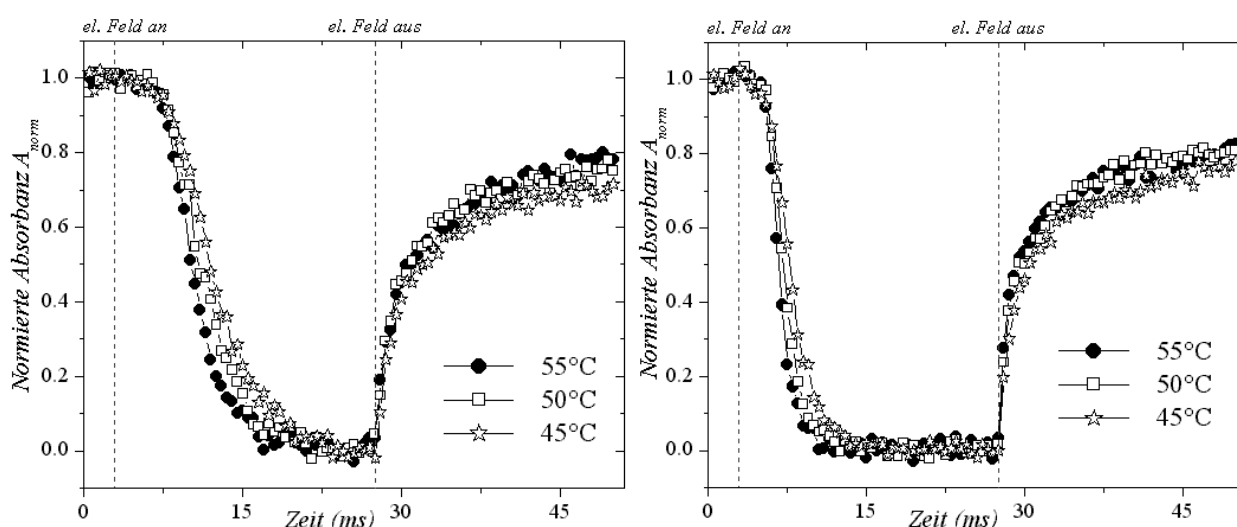


Abb. 5.16 Einfluss der Temperatur auf die Reorientierungsgeschwindigkeit von nCPBs in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$). Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in zeitaufgelösten ATR-Spektren von 7CPB bei 10 V (links) und 14 V (rechts) (Orientierungsschicht: geriebenes PI).

normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in ATR-Spektren von 7CPB bei 10 V und 14 V elektrischer Feldstärke sind für verschiedene Temperaturen (45°C, 50°C und 55°C) in der Abb. 5.16 dargestellt.

Bei einer Spannung von 10 V erreicht die Intensität der Absorptionsbande ihr Minimum am schnellsten bei der höchsten Temperatur von 55°C (Abb. 5.16 links). Bei der höchsten Spannung von 14 Volt (Abb. 5.16 rechts) sind die Unterschiede in der Orientierungsphase zwischen den drei Intensitätsverläufen weniger deutlich ausgeprägt als bei 10 V. Dies hängt damit zusammen, dass die stärkeren elektrischen Kräfte den Einfluss der Viskosität auf die

Reorientierungsgeschwindigkeit verringern. Die Rückstellung nach dem Abschalten des elektrischen Steuerpulses ist viskositätsabhängig und erfolgt langsamer bei der niedrigsten Temperatur von 45°C. Diese Unterschiede wurden nur in den ATR-Spektren beobachtet. Es hängt damit zusammen, dass die auf die oberflächennahen Moleküle wirkenden zwischenmolekularen Kräfte den Einfluss der Viskosität verstärken.

5.2.3 Differenzierung des Zelleninneren und der oberflächennahen Schicht

Eine feste Elektrodenoberfläche übt einen starken Einfluss auf das Reorientierungsverhalten der in der Nähe dieser Oberfläche befindlichen flüssigkristallinen Moleküle aus. Diese Wechselwirkung behindert die Ausrichtung der Längsachsen der oberflächennahen Moleküle in Richtung des angelegten Feldes, wie bereits im Abschnitt 5.1 mit statischen Messungen gezeigt wurde. Die zeitaufgelösten Messungen im Transmissions- und ATR-Modus liefern die Unterschiede in der Reorientierungsdynamik dieser zwei Regionen – dem Bulk und der oberflächennahen Schicht. Wir betrachten nicht die Bewegung des einzelnen Moleküls, sondern eine makroskopische Reorientierung der Substanz oder, anders gesagt, die Bewegung des nematischen Direktors in der flüssigkristallinen Zelle. Für die Charakterisierung des Ausmaßes der Reorientierung und der Ansprechzeit der Proben wurden erneut der Orientierungsgrad und die Reorientierungsgeschwindigkeit herangezogen.

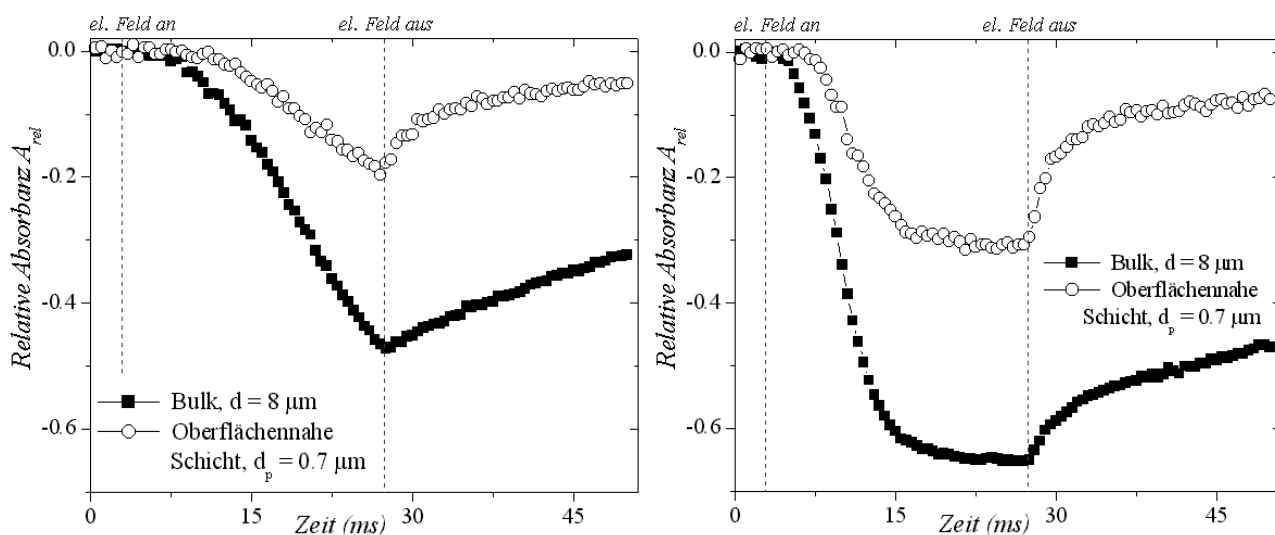


Abb. 5.17 Der Orientierungsgrad von flüssigkristallinem 7CPB im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 50°C. Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 7 V (links) und 10 V (rechts) (Orientierungsschicht: geriebene PI)

5.2.3.1 Der Orientierungsgrad

Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in den zeitaufgelösten Transmissionsspektren gegenüber denen der ATR-Spektren am Beispiel von 7CPB bei

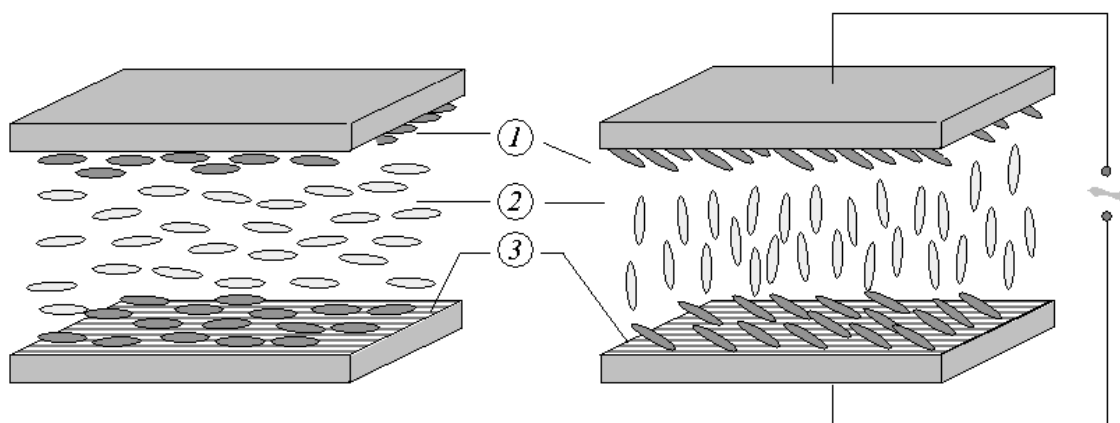


Abb. 5.18 Schematische Darstellung der Reorientierung der flüssigkristallinen Moleküle im Bulk und in der oberflächennahen Schicht. 1 – oberflächennahe Schicht; 2 – Bulk; 3 – Orientierungsschicht (links: el. Feld aus, rechts: el. Feld an)

50°C und 7 V (links) und 10 V (rechts) sind in der Abb.5.17 dargestellt. Die Ergebnisse anderer Messungen sind den Tabellen 5.4 und 5.5 zu entnehmen. Das Ausmaß der Reorientierung

des nematischen Direktors (der Orientierungsgrad) nach dem Einschalten des elektrischen Feldes ist in der oberflächennahen Schicht 2-2.5 mal geringer als im Zelleninneren. Man kann es sich so vorstellen, wie es in der Abb. 5.18 schematisch dargestellt ist. Die in der Nähe der Orientierungsschichten (3) liegenden oberflächennahen Moleküle (1) können aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche der Elektroden nicht exakt dem elektrischen Vektor \mathbf{E} des angelegten externen Feldes folgen und sind bezüglich dessen Richtung um einen bestimmten Winkel geneigt, der von der elektrischen Feldstärke abhängig ist (siehe auch die

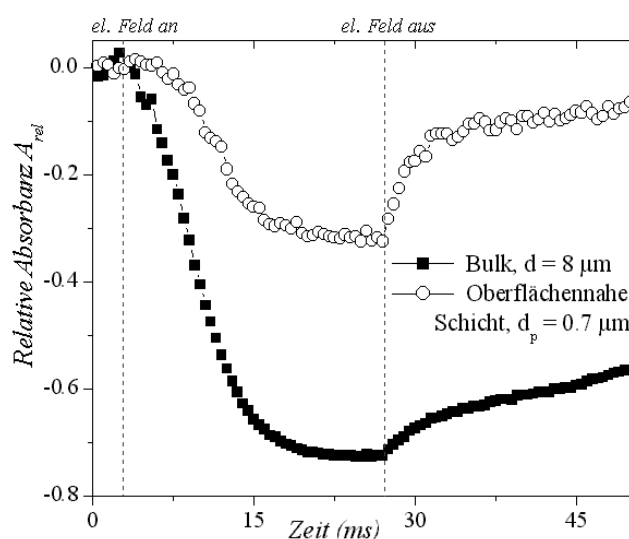


Abb. 5.19 Der Orientierungsgrad von flüssigkristallinem 7CPB auf einer geriebenen PVA-Schicht im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 50°C. Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande bei 10 V

Abb. 5.11 rechts). Die Moleküle aus dem Bulk-Bereich (2) verfügen über eine größere Bewe-

ungsfreiheit und können sich parallel zu den elektrischen Feldlinien ausrichten. Dies entspricht dann den größeren Intensitätsänderungen in den zeitaufgelösten Spektren. Dieses Verhalten wurde bei allen drei untersuchten Substanzen 6CPB, 7CPB und 10CPB beobachtet und stimmt mit den theoretischen Überlegungen überein, die im Kapitel I aufgeführt sind. Die experimentellen Arbeiten^{85,86}, in denen die Untersuchungen von 5CB auf einer PVA-Orientierungsschicht zur Differenzierung zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht durchgeführt wurden, enthalten keine Angaben über das Ausmaß der Reorientierung, sondern konzentrieren sich nur auf die Relaxationsgeschwindigkeit der Moleküle.

Neben den Experimenten mit Flüssigkristallen, die auf geriebenem Polyimid vororientiert waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Reorientierung von 7CPB als Modellsubstanz auf einer vorbehandelten Polyvinylalkohol(PVA)-Schicht untersucht. Der Orientierungsgrad von 7CPB in der Nähe der geriebenen PVA-Schicht ist ca. 2.5 mal geringer als im Zelleninneren, wie es die Abb. 5.19 darstellt. Sowohl die Größenordnung des Orientierungsgrades als auch der Unterschied zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht stimmen sehr gut mit den Ergebnissen überein, die für das System Flüssigkristall/geriebenes Polyimid erhalten wurden. Dies spricht für eine gute Reproduzierbarkeit und daher für die Aussagekraft der gewonnenen Ergebnisse.

5.2.3.2 Die Reorientierungsgeschwindigkeit

Abbildung 5.20 stellt die Reorientierungsgeschwindigkeit der flüssigkristallinen Probe im Bulk und in der oberflächennahen Schicht am Beispiel von 7CPB bei 50°C dar.

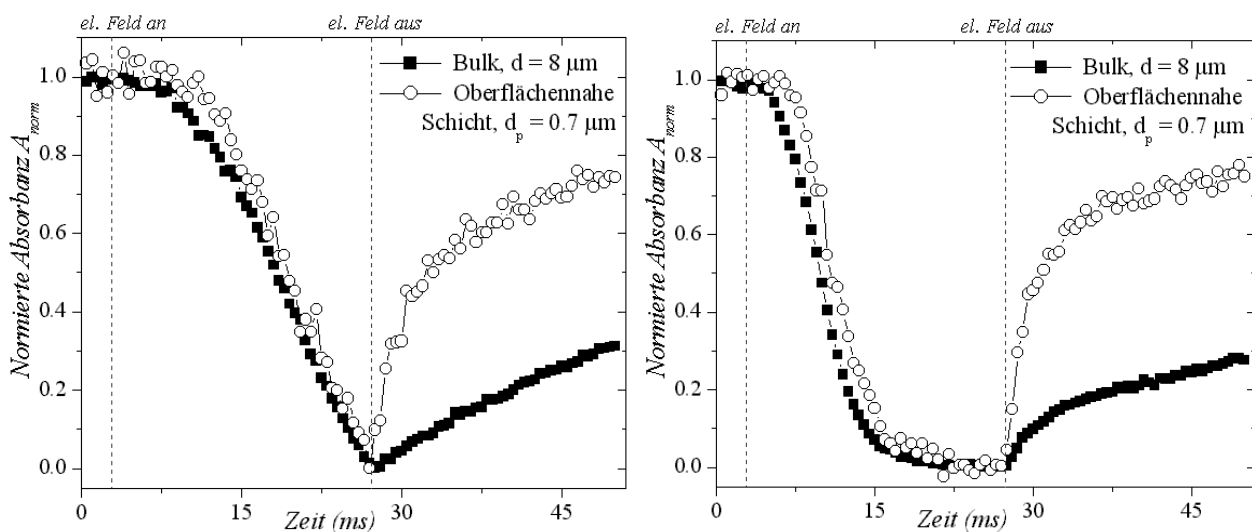


Abb. 5.20 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von flüssigkristallinem 7CPB im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 50°C. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande bei 7 V (links) und 10 V (rechts) (Orientierungsschicht: geriebenes PI)

In der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle ist nach dem Einschalten des elektrischen Pulses eine Verzögerung von 1-2 ms gegenüber dem Bulk zu erkennen. Die zur Oberfläche der Elektroden näher liegenden Moleküle brauchen eine gewisse Induktionszeit, um die Verankerung an der Oberfläche zu überwinden und dem elektrischen Vektor zu folgen (siehe auch entsprechende Ansprechzeiten in den Tabellen 5.7 und 5.8). Die Rückstellung der Moleküle in den Ausgangszustand mit den Moleküllängsachsen parallel zu den Elektrodenebenen nach dem Abschalten des elektrischen Pulses erfolgt deutlich schneller in der oberflächennahen Schicht als im Bulk. Eine Abschätzung über Extrapolation der experimentellen Relaxationsverläufe ergibt, dass die Relaxation im Bulk innerhalb von 150 ms und 200 ms erfolgt. Die zur Oberfläche der Elektroden näher liegenden Moleküle benötigen etwa 30-40 ms für eine komplette Rückstellung.

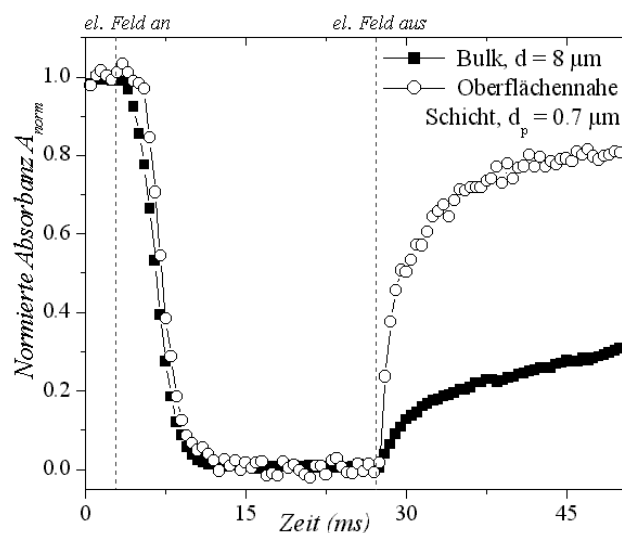


Abb. 5.21 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von flüssig-kristallinem 7CPB im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 50°C. Die normierte Absorbanz der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande bei 14V (Orientierungsschicht geriebenes PI)

In der Abb. 5.21 sind die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsbande in den zeitaufgelösten Spektren von 7CPB bei 14 V dargestellt. Bei dieser elektrischen Spannung wird nun ein größeres elektrisches Drehmoment auf das System ausgeübt und sowohl Bulk-Moleküle als auch die oberflächennahen Moleküle reorientieren sich extrem schnell, so dass Unterschiede in der Orientierungsgeschwindigkeit zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht unter 1 ms liegen. Die Attraktionskräfte der festen Oberfläche werden in diesem Fall durch eine hohe Spannung von 14 V sofort überwunden.

Eine steigende Temperatur führt zur Abnahme der Unterschiede zwischen den Orientierungsphasen der Moleküle im Bulk und an der Oberfläche der Elektroden, wie es in der Abb. 5.20 und 5.22 für die Temperatur 50°C bzw. 55°C dargestellt ist. Eine niedrigere Viskosität bei einer höheren Temperatur von 55°C führt zur Lockerung der zwischenmolekularen Wechselwirkung in der oberflächennahen Schicht und zur höheren Beweglichkeit der Moleküle.

Eine Verzögerung in der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle kann ebenso gut in den Spektren von 7CPB auf geriebenem PVA beobachtet werden. Der zeitab-

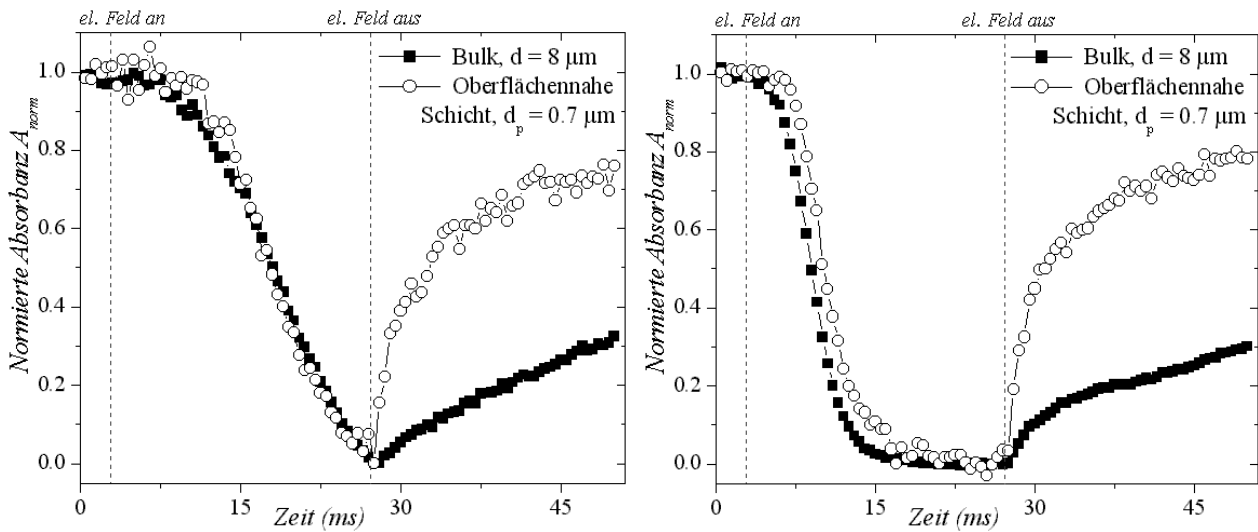


Abb. 5.22 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von flüssigkristallinem 7CPB im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 55°C. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 7 V und 10 V (Orientierungsschicht: geriebenes PI)

hängige Intensitätsverlauf der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande ist in der Abb. 5.23 dargestellt. Die Unterschiede zwischen dem Zelleninneren und der oberflächennahen Schicht sind auch deutlich ausgeprägt.

Die Ergebnisse, die im Hinblick auf die Differenzierung zweier Substanzbereiche in der flüssigkristallinen Zelle gewonnen wurden, beziehen sich auf die Reorientierung des starren Segmentes – des Mesogens. Das Verhalten der aliphatischen Kette in der oberflächennahen Schicht blieb uns aus den bereits oben erwähnten Gründen verborgen: der genaue Brechungsindex ist nicht bekannt und die durch die elektrische Spannung verursachten Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden der CH-Schwingungen der flexiblen Kette waren viel zu gering und deswegen im ATR-Modus nicht messbar.

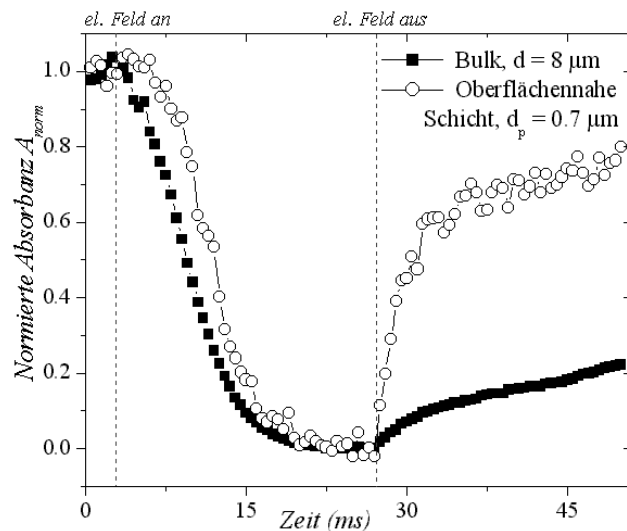


Abb. 5.23 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von flüssigkristallinem 7CPB auf einer geriebenen PVA-Schicht im Bulk und in der oberflächennahen Schicht bei 50°C. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 10 V

5.2.4 Segmentmobilität

Die Absorptionsbanden eines FT-IR Spektrums sind spezifisch für bestimmte funktionelle Gruppen des untersuchten Moleküls. Falls sich im vorliegenden Fall die Funktionalitäten unter dem Einfluss des elektrischen Feldes nicht synchron bewegen, kann dies zur Störung optischer Eigenschaften führen. Die Analyse der zeitaufgelösten Intensitätsänderungen kann daher Information über die Mobilität unterschiedlicher Molekülsegmente liefern. Im Hinblick

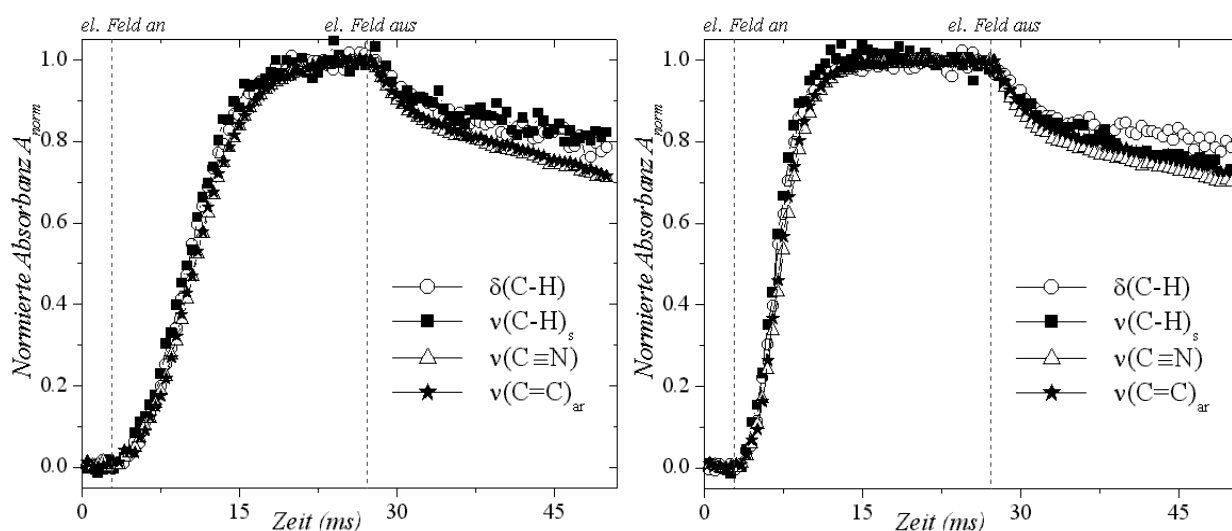


Abb. 5.24 Die Reorientierungsgeschwindigkeit der unterschiedlichen Molekülsegmente im Bulk von 7CPB bei 45°C und 10 V (links) und 14 V (rechts) (Orientierungsschicht: geriebenes PI)

darauf wurden in diesem Abschnitt die Intensitätsänderungen verschiedener Absorptionsbanden der zeitaufgelösten FT-IR Transmissionsspektren des Bulks miteinander verglichen. Dafür wurden die normierten Intensitätsänderungen der den Schwingungen des Mesogens und der aliphatischen Kette zugeordneten Absorptionsbanden aufeinander abgestimmt, indem man von den ersteren den Wert eins abgezogen hat. Dadurch erfolgen die Intensitätsänderungen aller Absorptionsbanden gleichsinnig. Die Reorientierungsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Molekülsegmente, hergeleitet aus den Transmissionsspektren von 7CPB bei 45°C, sind in der Abb. 5.24 dargestellt. Die elektrische Spannung betrug 10 V und 14 V.

Der Abb. 5.24 kann entnommen werden, dass die Absorptionsbanden der Deformationsschwingungen $\delta(\text{C-H})$ und der Streckerschwingungen $\nu(\text{C-H})_s$ geringfügig schneller die maximalen Intensitätsänderungen erreichen als die Absorptionsbanden der dem Mesogen zugeordneten Streckerschwingungen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$. Bei diesen experimentellen Bedingungen folgt die flexible aliphatische Kette schneller den elektrischen Feldlinien als das Mesogen.. Dies hängt damit zusammen, dass die aliphatische Kette eine höhere Bewegungsfreiheit hat und deshalb schneller auf den elektrischen Impuls bei gegebener Viskosität reagieren

kann. Die Rückstellung der aliphatischen Molekülsegmente nach dem Abschalten des elektrischen Wechselfeldes erfolgt langsamer, wie es auch zu erwarten war. Die sich relativ frei bewegenden Ketten brauchen eine längere Zeit, um in den geordneten Zustand planarer Orientierung der Moleküllängsachsen zurückzukehren. Die Werte der Ansprechzeiten der aromatischen und aliphatischen Funktionalitäten aus der Tabelle 5.7 zeigen, dass die obengenannten Unterschiede oberhalb der Fehlergrenze von 1.6% (siehe Tab. 5.9) liegen und als signifikant betrachtet werden können.

Bei höheren Temperaturen werden die Unterschiede in der Orientierungsphase kaum erkennbar. Die abnehmende Viskosität sorgt dafür, dass sich die Beweglichkeit der verschiedenen Segmente ausgleicht und keine Unterschiede in deren Reorientierungsgeschwindigkeit

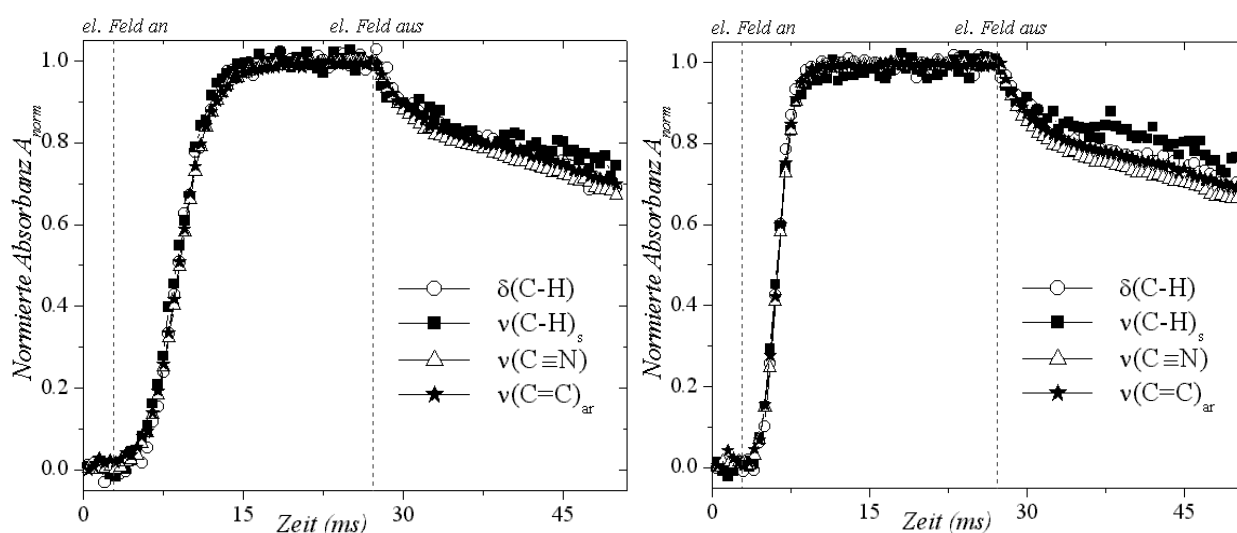


Abb. 5.25 Die Reorientierungsgeschwindigkeit der unterschiedlichen Molekülsegmente im Bulk von 7CPB bei 55°C und 10 V (links) und 14 V (rechts) (Orientierungsschicht: geriebene PI)

FT-IR spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Die Abb. 5.25 stellt die normierten Intensitätsänderungen einiger Absorptionsbanden in den zeitaufgelösten Transmissionsspektren von 7CPB bei 55°C dar. Die Unterschiede in der Relaxationsgeschwindigkeit der starren und flexiblen Segmente nehmen mit steigender Temperatur auch ab, allerdings wesentlich langsamer, als bei der Orientierungsgeschwindigkeit. Während der Relaxation ist das flüssigkristalline System ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes und die Mobilität unterschiedlicher Segmente wird durch die Viskosität geprägt. Je mehr sich der thermodynamische Zustand der Probe dem Isotropisierungszustand nähert, desto geringer werden die Unterschiede zwischen dem Reorientierungsverhalten unterschiedlicher Segmente und können dann mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie nicht mehr registriert werden.

Ähnliche Unterschiede im Verhalten der Mesogene und der aliphatischen Ketten wurden in einer Probe von 10CPB bei 57°C und 59°C nachgewiesen (Abb. 5.26 und Tab. 5.8).

Offensichtlich existiert eine bestimmte Kombination der experimentellen Bedingungen, der Temperatur und der elektrischen Spannung, bei der die Unterschiede in der Reorien-

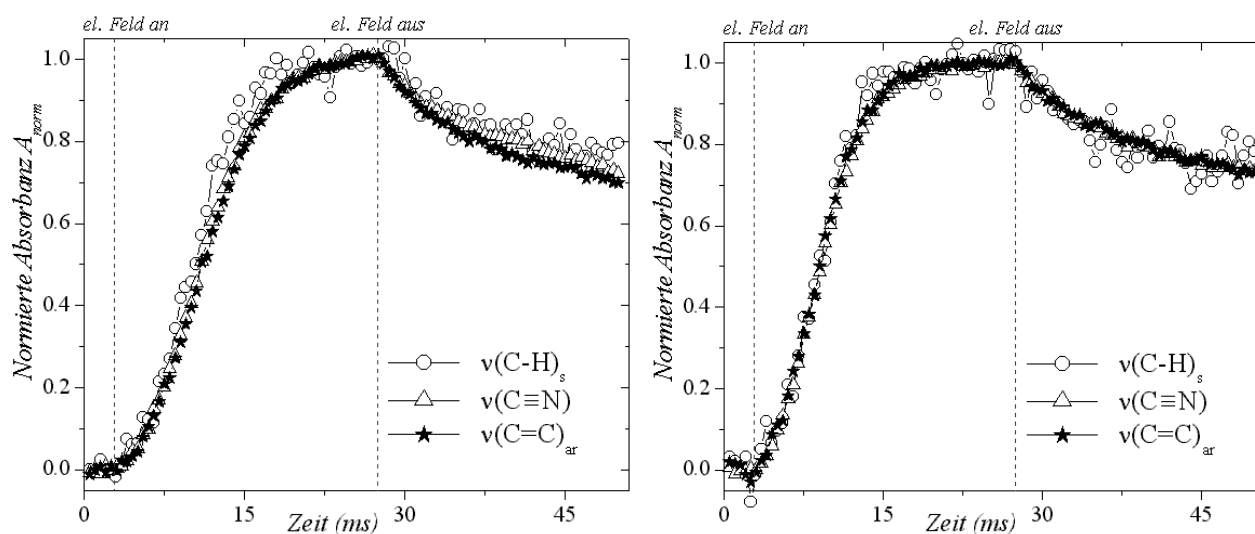


Abb. 5.26 Die Reorientierungsgeschwindigkeit der unterschiedlichen Molekülsegmente im Bulk von 10CPB bei 10 V und 57°C (links) und 59°C (rechts) (Orientierungsschicht geriebene PI)

tierungsdynamik des starren Mesogens und der flexiblen aliphatischen Kette mit Hilfe der zeitaufgelösten FT-IR Spektroskopie beobachtet werden können. Die registrierten Unterschiede sind zwar gering, liegen aber signifikant über dem Rauschpegel. Sie stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen von Gregoriou⁸⁰, Nakano et al.⁸¹ und Urano^{78,79} überein, die besagen, dass die aliphatische Kette schneller reorientiert als das Mesogen. Unsere Ergebnisse stehen aber im Widerspruch zu den Resultaten für 5CB und 5PCH von Fuji⁸². Er hat einige Beweise dafür geliefert, dass eine aliphatische Gruppe und das Mesogen unterschiedliche Ansprechzeiten haben. In der Relaxationsphase überholte die aliphatische Kette den mesogenen Teil. Es wurde aber bereits im Kapitel III erwähnt, dass die experimentellen Bedingungen einen entscheidenden Einfluss auf das Reorientierungsverhalten der Moleküle ausüben und zur Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen aus unterschiedlichen Forschungsarbeiten führen können.

5.2.5 Variation der Vororientierung nematischer Flüssigkristalle

Die Untersuchungen der flüssigkristallinen Zelle mit Hilfe der ATR-Technik zeigten starke Unterschiede in der Reorientierungsdynamik der Moleküle nahe der Polyimid-Schicht im Vergleich zu den Bulk-Molekülen. Die Wechselwirkung der elektrodennahen Moleküle mit der Orientierungsschicht beeinträchtigt sowohl das Ausmaß der Orientierung als auch die Orientierungs- und die Relaxationsgeschwindigkeit. Aus den durchgeführten Experimenten

wird aber nicht klar, ob diese Unterschiede auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung mit der Polymer-Orientierungsschicht oder auf den Einfluss des Reibens und der Qualität der Vororientierung zurückzuführen sind. Deswegen wurden die Vororientierungsbedingungen der flüssigkristallinen Probe in der Zelle variiert: die zeitaufgelösten Messungen wurden mit 7CPB als Modellsubstanz auf dem blanken Ge-Substrat ganz ohne Polymerschicht, auf der ungeriebenen Polyimid-Schicht und auf der geriebenen und ungeriebenen PVA-Schicht durchgeführt.

Ein Vergleich des Orientierungsgrades und der Reorientierungsgeschwindigkeit im Bulk und in der oberflächennahen Schicht von 7CPB auf dem vorbehandelten (geriebenen) Polyimid (Abb. 5.17, 5.20) und mit dem vorbehandelten PVA (Abb. 5.19, 5.23) zeigt ähnliche Gesetzmäßigkeiten obwohl die chemische Struktur der Polymere unterschiedlich ist – der Orientierungsgrad im Bulk ist 2-2.5 mal größer, die Orientierung der oberflächennahen Moleküle bei 7 V und 10 V ist um 1-2 ms verzögert, dafür erfolgt die Rückstellung rascher. Sowohl die energetisch günstige Lage der oberflächennahen Moleküle in den durch das mechanische Reiben erzeugten Rillen, als auch die zwischenmolekularen Attraktionskräfte zwischen den flüssigkristallinen Molekülen und dem Polymer können für dieses Verhalten der oberflächennahen Spezies verantwortlich sein.

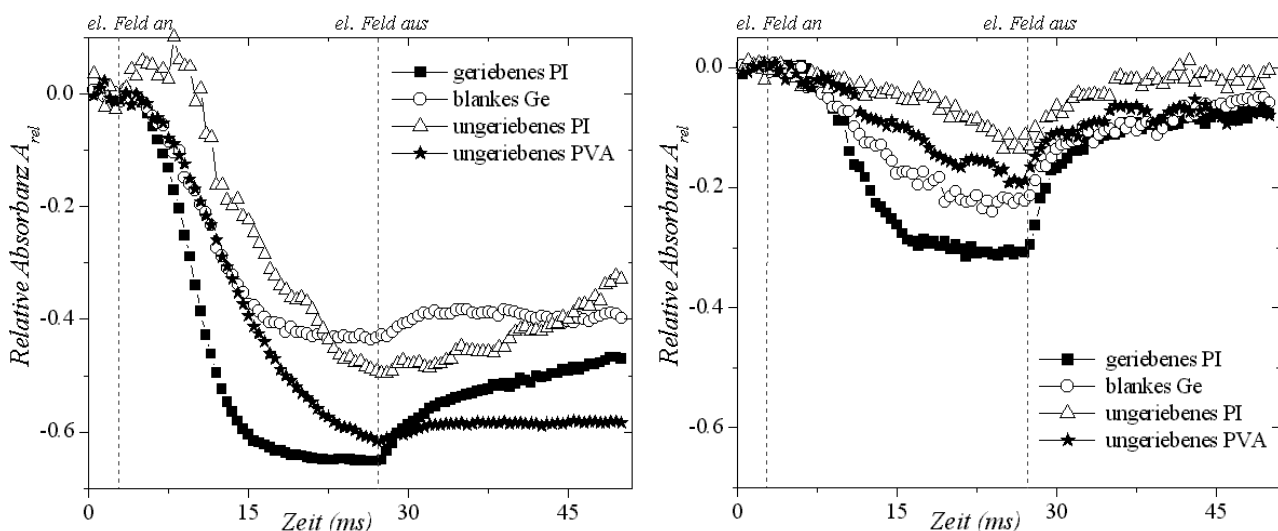


Abb. 5.27 Der Orientierungsgrad von 7CPB auf unterschiedlichen Orientierungsschichten im Bulk (links) und in der oberflächennahen Schicht (rechts). Die relativen Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande bei 50°C und 10 V

Das Einbringen der flüssigkristallinen Substanz zwischen zwei Substrate mit oder ohne Polymerschicht in Abwesenheit einer mechanischen Vorzugsrichtung führt zur Bildung einer Domänenstruktur (siehe auch Abschnitt 5.1.1). Die nematischen Direktoren der Domänen sind chaotisch orientiert, so dass makroskopisch die Substanz isotrop erscheint oder nur

eine geringe Vororientierung in beliebiger Richtung aufweist. Die Größe und die Form der Domänen wird von den Oberflächeneigenschaften und der Direktorausrichtung bestimmt. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch eine sogenannte Verankerungsenergie γ_s beschrieben, die aus zwei Komponenten besteht: zwischenmolekulare Wechselwirkung und Adsorptionsvermögen der Oberfläche⁹⁶. Weist die Substratoberfläche hydrophile Eigenschaften auf (z.B. PVA), so kommt es zu einer stärkeren Attraktion mit den $-C\equiv N$ Gruppen von 7CPB. Ist die Oberfläche hydrophob, so wirkt sie als Verankerungsstelle für die aliphatische Kette⁹⁶. Die Moleküle in Oberflächennähe nehmen eine ungefähr planare oder leicht geneigte Orientierung der Längsachsen in alle Richtungen innerhalb der Oberflächenebene an. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrode werden die Bulk-Moleküle durch die an der Oberfläche wirkenden Kräften nicht beeinflusst. Ihre Orientierung wird nur durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen geprägt (siehe Abb. 1.9). Es führt dazu, dass der nematische Direktor in alle möglichen Richtungen orientiert werden kann. Die Reaktion eines Systems Flüssigkristall/unbehandeltes Substrat auf eine externe elektrische Anregung unterscheidet sich deutlich von der der bereits untersuchten Systeme mit mechanischer Vorzugsrichtung der Orientierungsschichten. Allgemein wird das Ansprechen eines Flüssigkristalls durch das Verhältnis des elektrischen Drehmomentes, der Elastizitätskonstanten und der Rotationsviskosität bestimmt. Liegt in der Zelle eine ungeordnete Direktorverteilung vor, so kommt es zu Elastizitäts- und Viskositätsinhomogenitäten im System, die die Kooperativität der Bewegung der

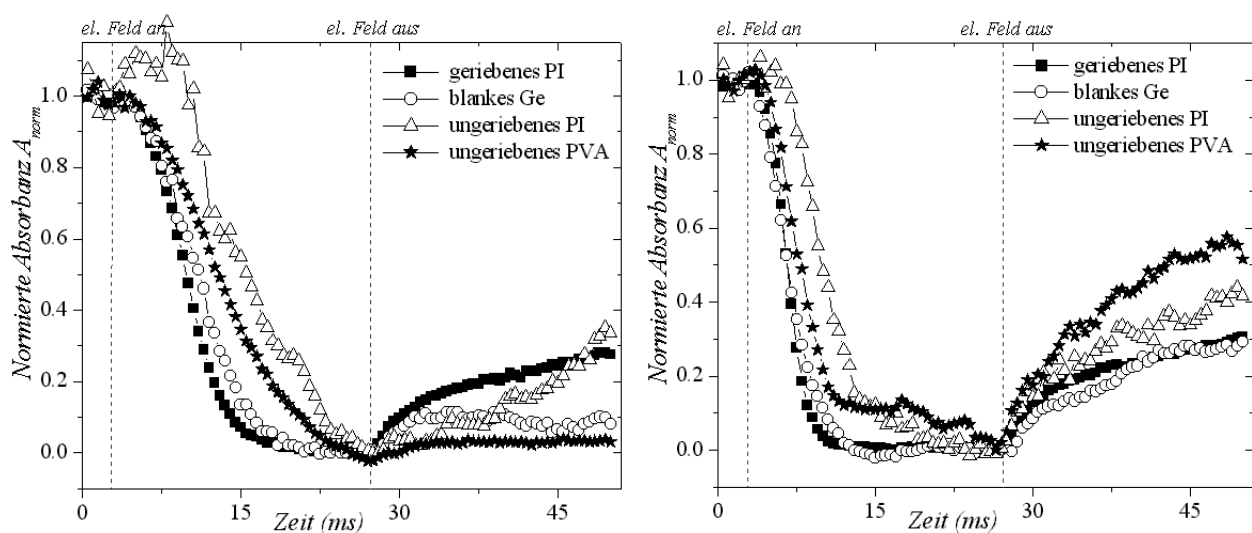


Abb. 5.28 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB im Bulk bei unterschiedlichen Elektrodenbeschichtungen. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande bei 50°C und 10 V (links) sowie 14 V (rechts)

Flüssigkristalle in Richtung des elektrischen Feldvektors stören.

Betrachtet man den Orientierungsgrad von 7CPB auf einem blanken Ge-Substrat, auf einer ungeriebenen Polyimid- und PVA-Schicht, so stellt man fest, dass der Orientierungsgrad

von 7CPB erwartungsgemäß auf nicht vorbehandelten Polymerschichten und auf dem Ge wesentlich kleiner ist als für das System auf einem geriebenen Polyimid. Dies gilt sowohl für den Bulk (Abb. 5.27 links) als auch für die oberflächennahe Schicht (Abb. 5.27 rechts). Da die flüssigkristallinen Moleküle auf den unbehandelten Substraten keine Vorzugsrichtung haben und das dichroitische Verhältnis der Absorptionsbanden nur durch zufällige Übereinstimmung der Direktorausrichtung zustandekommt, wird die Reorientierung der Längsachsen im elektrischen Feld nur kleine Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden bewirken. Diese Werte sind nicht reproduzierbar und schwanken von einer Probe zur anderen. Davon ausgehend erlaubt der Orientierungsgrad keine Aussagen über das Ausmaß der Reorientierung von 7CPB auf unbehandelten Polymer-Schichten und blankem Ge-Substrat.

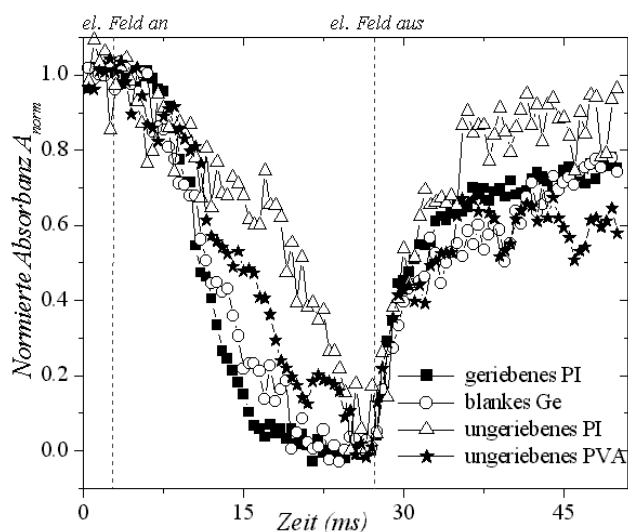


Abb. 5.29 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$). Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 50°C und 10 V

Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB mit unterschiedlicher Vororientierung im Bulk ist in der Abb. 5.28 dargestellt. Die Profile der Absorptionsbanden aus den Spektren von 7CPB auf unbehandelten Oberflächen enthalten wesentlich mehr Rauschen und unterschiedliche Artefakte. Dies hängt mit einer nicht kooperativen Bewegung der Moleküle in unterschiedlichen Domänen beim Einschalten des elektrischen Feldes zusammen und kommt durch Elastizitäts- und Viskositätsstörungen zustande, wie es bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde. Die langsamste Orientierungsphase tritt bei dem System mit einer ungeriebenen Polyimid-Schicht auf, während die Substanz zwischen den blanken Ge-Substraten fast genau so schnell reorien-

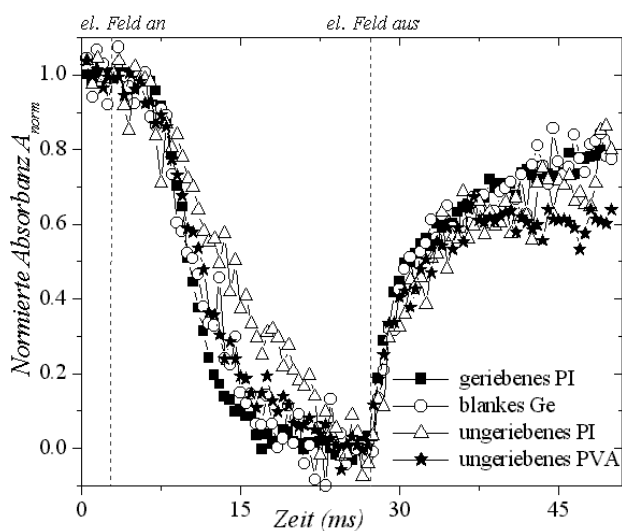


Abb. 5.30 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$). Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 55°C und 10 V

tiert wie auf geriebenem Polyimid. Es deutet darauf hin, dass die Domänenstruktur von 7CPB auf den untersuchten Oberflächen ziemlich unterschiedlich ist, was auch die Literaturreferenzen bestätigen^{6,96}. Bei der höheren Spannung rücken die Intensitätsprofile (Abb. 5.28 rechts) näher zusammen, da das steigende elektrische Drehmoment die Inhomogenitäten der elastischen Eigenschaften teilweise eliminiert.

Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB in der oberflächennahen Schicht bei 50°C ist in der Abb. 5.29 dargestellt. Wie es bereits im Bulk beobachtet wurde, orientiert sich der nematische Direktor in der Nachbarschaft zu ungeriebenem Polyimid deutlich langsamer, als in der Nachbarschaft anderer Oberflächen. Die Ansprechzeit von 7CPB auf unbehandeltem PVA liegt wieder zwischen der für Ge-Substrat und für Polyimid. Eine Erhöhung der Temperatur der untersuchten flüssigkristallinen Systeme führt dazu, dass die Orientierungsgeschwindigkeit von 7CPB auf unbehandel-

ten Oberflächen gegenüber der auf geriebenem Polyimid vor allem wegen der Änderungen in der Viskosität deutlich zunimmt (Abb. 5.30). Die Orientierung von 7CPB auf blankem Ge-Substrat und ungeriebenem PVA erfolgt unter diesen Bedingungen gleich schnell, aber immer noch langsamer als auf der mechanisch vorbehandelten Polyimid-Oberfläche. Eine steigende elektrische Feldstärke bewirkt eine Zunahme der Orientierungsgeschwindigkeit in allen untersuchten Systemen (Abb.5.31). Proben von 7CPB auf Ge-Sub-

strat, auf einer ungeriebenen PVA-Schicht und einer geriebenen Polyimid-Schicht reagieren in diesem Fall gleich schnell auf die externe elektrische Anregung.

Dass die Unterschiede in der Ansprechzeit des 7CPB auf ungeriebener Polyimid- und PVA-Schicht durch die Domänenstruktur hervorgerufen werden, können die mikroskopischen Aufnahmen aus dem Abschnitt 5.1 bestätigen. Die flüssigkristallinen Domänen zwischen den mit Polyimid überzogenen Quarzplatten unterscheiden sich deutlich durch ihre Größe von denen, die sich zwischen PVA-beschichteten Substraten gebildet haben. Es herrschen in beiden Proben ganz unterschiedliche Elastizitäts- und Viskositätsbedingungen. Solche Überlegungen können auch auf 7CPB, das zwischen blanken Ge-Elektroden eingebettet ist und für

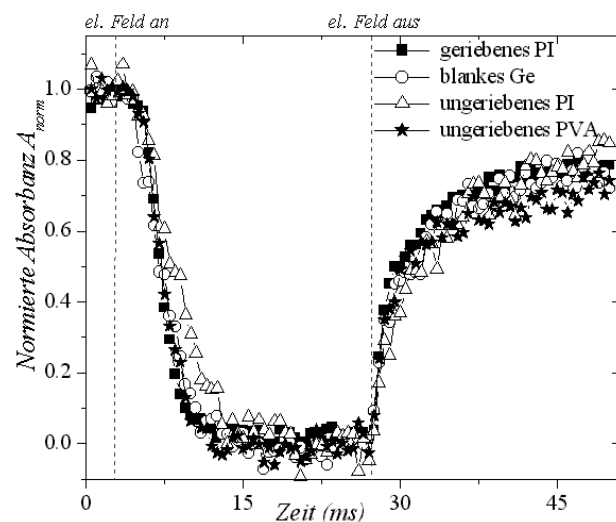


Abb. 5.31 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$). Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ Absorptionsbande bei 50°C und 14 V

das keine mikroskopischen Daten vorliegen, übertragen werden. Allerdings kann der nematische Direktor in der Nähe des Ge-Substrats nicht nur eine planare Ausrichtung, sondern auch einen größeren Neigungswinkel besitzen. Dafür liegen jedoch keine genauen Literaturangaben vor.

Das Rückstellverhalten der oberflächennahen Moleküle von 7CPB auf unbehandelten Polymer-Oberflächen, auf einem Ge-Substrat und auf geriebenem Polyimid stimmt sehr gut überein (Abb. 5.29 – 5.31). Dies spricht dafür, dass alle untersuchten Oberflächen starke Attraktionskräfte auf die flüssigkristallinen Moleküle ausüben, die sie dazu zwingen, schnell eine bestimmte energiegunstige Lage einzunehmen.

Die Ansprechgeschwindigkeit von 7CPB im Zelleninneren verglichen mit dem in der Nähe der ungeriebenen Polyimid-Schicht ist in der Abb. 5.32 dargestellt. Sowohl bei 10 V als

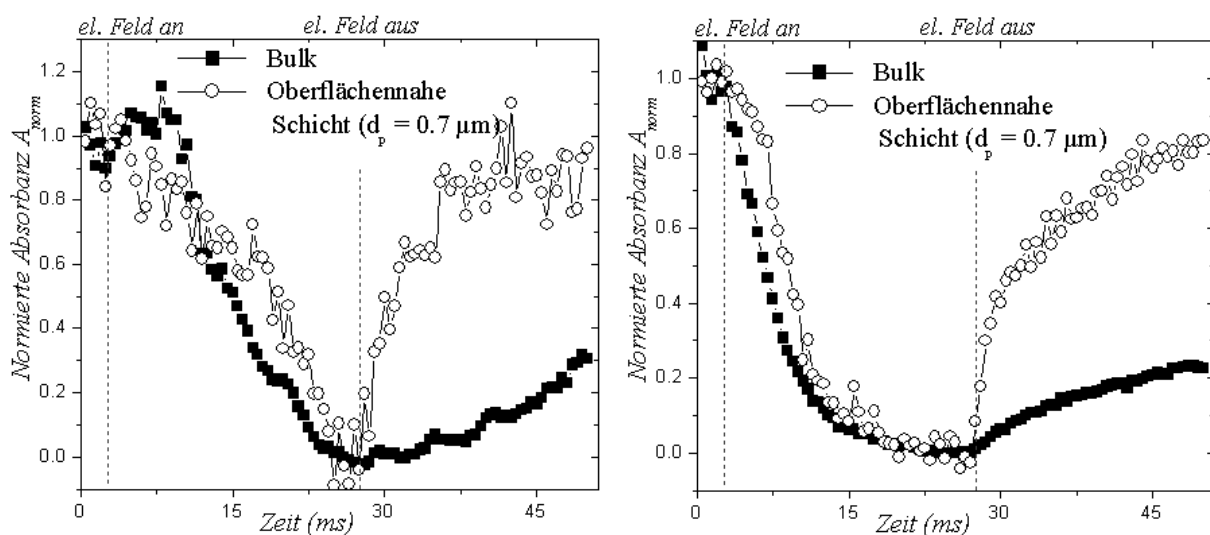


Abb. 5.32 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB auf ungeriebenem Polyimid in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu\text{m}$) und im Bulk. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande bei 50°C und 10 V (links) und 14 V (rechts)

auch bei einer höheren elektrischen Spannung von 14 V erfolgt die Orientierung der Moleküle im oberflächennahen Bereich mit einer deutlichen Verzögerung gegenüber dem Orientierungsverlauf im Bulk. Bei den Proben auf ungeriebenem PVA und blankem Ge-Substrat konnten ebenfalls Unterschiede in der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle gegenüber den Bulk-Molekülen bei 10 V beobachtet werden (Abb. 5.33 links und 5.34 links). Mit der Erhöhung der elektrischen Spannung bleibt aber nur noch ein sehr schwacher Unterschied zwischen der Bulk- und der oberflächennahen Orientierung von 7CPB auf der ungeriebenen PVA-Schicht erkennbar (Abb. 5.33 rechts). Die Orientierungsgeschwindigkeit der flüssigkristallinen Moleküle in der Nähe des blanken Ge-Substrates und im Bulk sind bei einer Spannung von 14 V gleich, wie es der Abb. 5.34 rechts zu entnehmen ist.

Eine deutlich langsamere Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle auf ungeriebenem Polyimid im Vergleich zu den anderen Oberflächentypen sowie die größeren Unterschiede zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht, besonders bei der höheren Span-

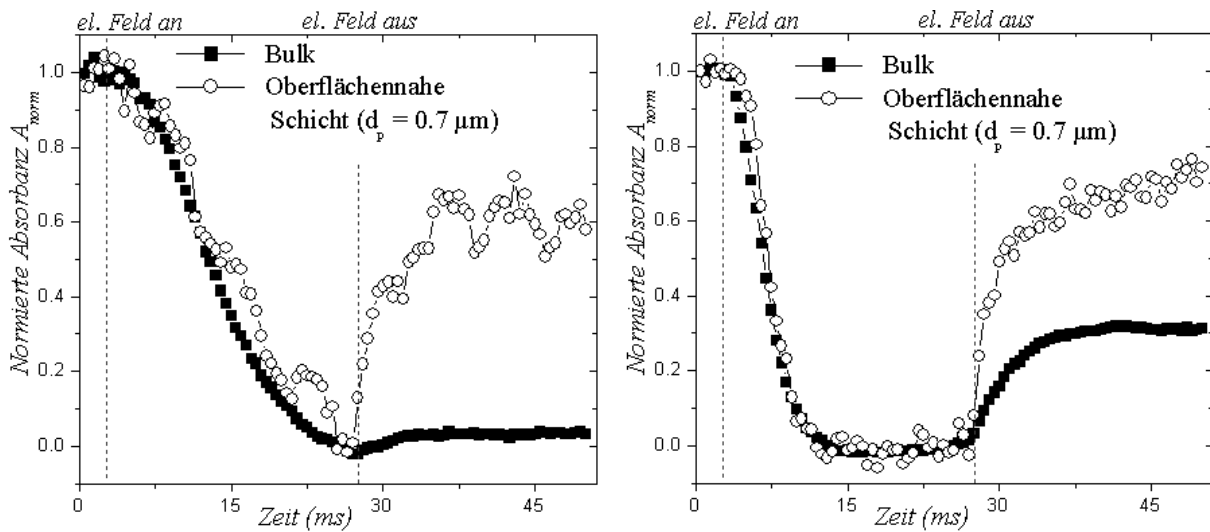


Abb. 5.33 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB auf ungeriebenem PVA in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu m$) und im Bulk. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ - Absorptionsbande bei $50^\circ C$ und $10 V$ (links) und $14 V$ (rechts)

nung, deuten darauf hin, dass die Wechselwirkung der flüssigkristallinen 7CPB-Moleküle mit der Polyimid-Schicht stärker ist, als mit der blanken Ge-Oberfläche oder mit der PVA-Schicht. Die Polyimid-Schicht besitzt eine chemische Struktur mit zahlreichen aktiven funktionellen Gruppen (wie z.B. $>C=O$, $\equiv C-N<$), die an zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den Elektronenwolken der aromatischen Ringe oder mit dem freien Elektronenorbital des Stickstoffes der $-C\equiv N$ Gruppe der flüssigkristallinen Moleküle aktiv beteiligt sind.

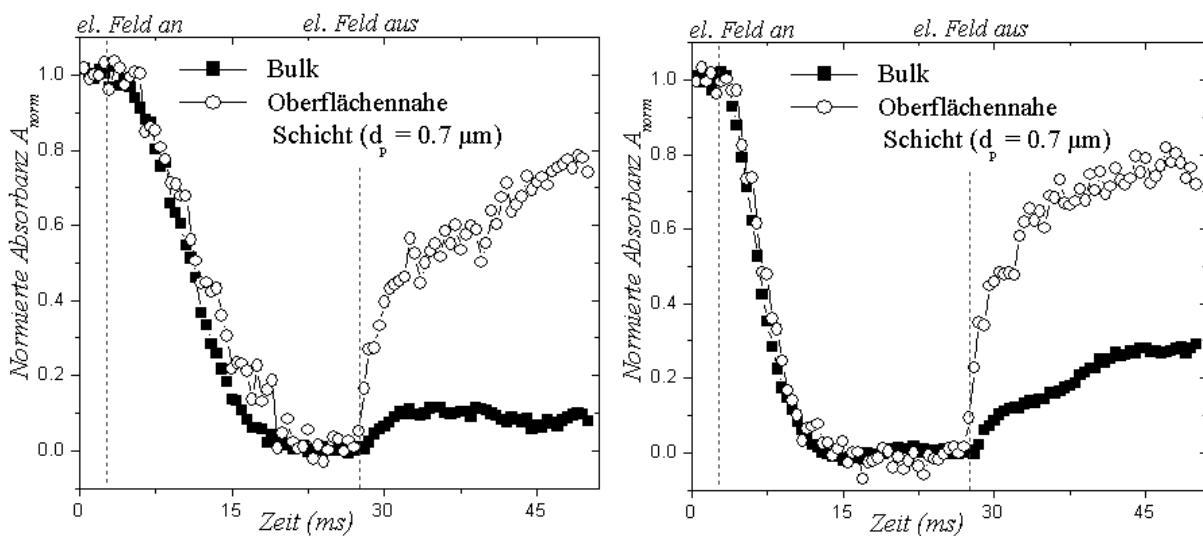


Abb. 5.34 Die Reorientierungsgeschwindigkeit von 7CPB auf blankem Ge-Substrat in der oberflächennahen Schicht ($d_p=0.7 \mu m$) und im Bulk. Die normierten Intensitätsänderungen der $\nu(C=C)_{ar}$ Absorptionsbande bei $50^\circ C$ und $10 V$ (links) und $14 V$ (rechts)

Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Daten überein, die von Koenig publiziert wurden⁷⁶. Bei den Untersuchungen von 5CB auf unterschiedlichen Orientierungsschichten wurde eine Korrelation zwischen dem chemischen Aufbau der Schicht und der Reorientierungsgeschwindigkeit der Flüssigkristalle gefunden. Der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wurde dabei eine dominierende Rolle zugeschrieben, während keine Wasserstoffbrücken-Bildung beobachtet wurde.

Die Verzögerung während der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle gegenüber den Molekülen aus dem Bulk-Bereich wurde sowohl bei den Proben auf der geriebenen (Abb. 5.22, 5.23) als auch auf der unbehandelten Polyimid- und PVA-Schicht (Abb. 5.32, 5.33) festgestellt. Dies bedeutet, dass die Erzeugung einer mechanischen Vorzugsrichtung auf der Orientierungsschicht nicht die Wechselwirkung dieser Schicht mit dem Flüssigkristall verstärkt, sondern, wie es bereits Uchida et. al. berichteten¹⁶, für eine homogene Ausrichtung des nematischen Direktors und daher für eine kooperative Bewegung der Substanz beim Anlegen eines elektrischen Feldes sorgt.

VI Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde das Reorientierungsverhalten nematischer Flüssigkristalle unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes untersucht. Dabei wurde das Potential der zeitaufgelösten FT-IR Spektroskopie mit polarisierter Strahlung für die Untersuchungen solcher Systeme aufgezeigt. Der Einsatz der Step-Scan Messtechnik erlaubte, die Zeitauflösung der Experimente bis auf 50 μs zu erhöhen. Die Reorientierungsdynamik von drei Mitgliedern der homologen Reihe der nematischen, niedermolekularen p-Cyanophenyl-p-n-Alkylbenzoate, 6CPB, 7CPB und 10CPB, wurde bei unterschiedlichen Temperaturen, elektrischen Feldstärken und bei unterschiedlichen Vororientierungsbedingungen auf verschiedenen Substraten FT-IR spektroskopisch untersucht.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Differenzierung des Reorientierungsprozesses der untersuchten Substanzen im Zelleninneren und in der Nähe der Elektrodenoberfläche gelegt. Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) in Kombination mit einer speziell konstruierten Messzelle und der modifizierten Steuerelektronik konnte Informationen zum Verhalten der Flüssigkristalle in der Nähe der Elektrodenoberflächen (innerhalb von 1 μm) liefern. Deutliche Unterschiede des Orientierungsgrades und der Reorientierungsgeschwindigkeit der Flüssigkristalle im Bulk und in der oberflächennahen Schicht konnten nachgewiesen werden.

Die untersuchten nematischen Flüssigkristalle zeigten im unterkühlten Zustand einen deutlich breiteren Temperaturbereich der nematischen Phase als es in der Literatur berichtet wurde. Bei 6CPB und 7CPB erstreckte sich der nematische Bereich bis Raumtemperatur. Dies steigerte die Bedeutung der gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit im Hinblick auf die Anwendung dieser Substanzen in flüssigkristallinen Mischungen für Anzeigeelemente. Die Probe von 10CPB zeigte die Präsenz einer smektischen Phase unmittelbar vor der Kristallisation, was auf die lange aliphatische Kette zurückzuführen ist.

Die Messzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit wesentlich modifiziert. Der Durchmesser der Abflachung auf dem ATR-Kristall wurde verkleinert, so dass die Reflexionsverluste verringert und die Verfälschung der spektralen Information vermieden wurden.

Die Präparation der Orientierungsschicht und der Proben wurde optimiert. Eine spezielle Einrichtung für einen homogenen Reibevorgang wurde gebaut und erfolgreich eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass der Reibeprozess mit einem Stoffgewebe nicht nur ein mechanisches Muster in Form von Rillen erzeugt, sondern auch für eine schwache Orientierung der Moleküllängsachsen des Polyimides sorgt. Um eine unvollständige Verteilung der Sub-

stanz zwischen den Substraten und die daraus resultierenden Falschlichteffekte zu vermeiden, wurde die quadratische Form der Gegenelektrode durch eine rechteckige ersetzt. Es konnte gezeigt werden, dass eine homogene Verteilung der Substanz am besten durch das Befüllen der Zelle von einer Seite erzielt werden kann.

Die für die Ansteuerung des FT-IR Spektrometers benötigte Triggereinheit wurde so modifiziert, dass sie die Erfassung des Ausgangszustandes des Flüssigkristalls vor der Reorientierung ermöglichte. Dafür wurde eine Verzögerung zwischen dem Startpuls an das Spektrometer und dem elektrischen Impuls an die Messzelle implementiert. Dank dieser Änderung konnten die Orientierungsgrade und die Reorientierungsgeschwindigkeiten der Flüssigkristalle verglichen werden.

Die statischen FT-IR spektroskopischen Messungen lieferten Erkenntnisse über die gemittelte Vororientierung des nematischen Direktors und sagten nur indirekt etwas über die Homogenität der Probe aus. Die Messungen konnten erfolgreich durch mikroskopische Aufnahmen im sichtbaren Spektralbereich ergänzt werden, so dass eine vollständige Information über den Zustand der Probe vorlag. Die mikroskopischen Aufnahmen von 6CPB, 7CPB und 10CPB auf geriebenen Polyimid- und PVA-Schichten zeigten eine vollständig homogene Orientierung der Moleküllängsachsen in die Reiberichtung ohne Domänenbildung.

Die chemische Struktur des Substrates und die Topologie der festen Oberfläche beeinflussen die Vororientierung der Probe. Die unterschiedliche Natur der Wechselwirkung der flüssigkristallinen Moleküle mit nicht vorbehandelten Polyimid- und Polyvinylalkohol-Schichten hat eine unterschiedliche Domänenstruktur der Flüssigkristalle in der Zelle zur Folge.

Bei den Untersuchungen zur Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle in der oberflächennahen Schicht mit Hilfe der Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) soll der Einfluss der Doppelbrechung der flüssigkristallinen Substanz beachtet werden. Mit Hilfe von Literaturdaten zum Brechungsindex konnte dieser Einfluss nachgewiesen werden.

Durch die statischen ATR-Messungen konnten die Unterschiede im Ausmaß der Direktororientierung unter dem Einfluss des elektrischen Wechselfeldes im Zelleninneren und in der Nähe der Elektroden gezeigt werden.

Der komplette zeitabhängige Verlauf eines Reorientierungsprozesses der untersuchten Verbindungen 6CPB, 7CPB und 10CPB, der für die Displaytechnologie von Interesse ist, wurde mit der Technik der zeitaufgelösten Step-Scan Spektroskopie erfasst. Die Reorientierung der Flüssigkristalle konnte mit Hilfe der dynamischen Intensitätsänderungen spezifischer

Absorptionsbanden im FT-IR Spektrum verfolgt werden. Als Maß für die Orientierung und die Geschwindigkeit wurden die relative bzw. die normierte Absorbanz ausgewertet.

Steigende Temperatur bewirkt sowohl im Bulk als auch in der oberflächennahen Schicht eine Abnahme des Orientierungsgrades aufgrund der verstärkten thermischen Bewegung der Moleküle. Eine steigende elektrische Spannung verursacht in beiden Bereichen eine starke Zunahme des Orientierungsgrades, da ein höheres elektrisches Drehmoment auf die Substanz ausgeübt wurde.

Der Orientierungsgrad der flüssigkristallinen Moleküle bezüglich des angelegten elektrischen Feldes war 2-2.5 mal größer im Bulk als in der oberflächennahen Schicht. Die in Nachbarschaft zur Elektrodenoberfläche liegenden Moleküle (innerhalb von 1 μm) konnten sich wegen der Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche nicht exakt parallel zum Feldvektor (er steht senkrecht zu den Zellenwänden) orientieren. Die Bulk-Moleküle dagegen richten sich fast perfekt parallel zum elektrischen Feldvektor aus.

Bei der niedrigen elektrischen Feldstärke von 7V kann die Orientierung des flüssigkristallinen Systems bei einer Pulslänge von 24.5 ms nicht vollständig stattfinden (die Intensität der Absorptionsbanden erreicht keinen konstanten Wert), so dass unter diesen Bedingungen eine niedrigere Viskosität bei einer höheren Temperatur einen größeren Orientierungsgrad der Flüssigkristalle bewirkt.

Die Geschwindigkeit der Orientierung der untersuchten Flüssigkristalle zeigte eine ähnliche Temperatur- und Spannungsabhängigkeit im Bulk und an der Oberfläche der Elektroden: steigende Temperatur und steigende elektrische Feldstärke bewirken eine Zunahme der Orientierungsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Rückstellgeschwindigkeit der Flüssigkristalle konnte in der oberflächennahen Schicht beobachtet werden und ist schneller bei höherer Temperatur.

Die Relaxation der Flüssigkristalle nach dem Abschalten des elektrischen Feldes in den Ausgangszustand mit den Moleküllängsachsen parallel zu den Zellwänden erfolgt deutlich schneller in der oberflächennahen Schicht als im Zelleninneren. Während im Bulk die Rückstellung der Moleküle im Bereich von 150-200 ms stattfindet, benötigen die oberflächennahen Moleküle dafür nur 30 bis 40 ms. In der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle wurde nach dem Einschalten des elektrischen Pulses eine Verzögerung von 1-2 ms gegenüber dem Bulk-Medium nachgewiesen. Die zur Orientierungsschicht näher liegenden Moleküle brauchen eine gewisse Induktionszeit, um die Verankerung an der Oberfläche zu überwinden und dem elektrischen Feldvektor zu folgen. Die Unterschiede in der Orientierungsphase zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht sind bei einer höheren

elektrischen Spannung von 14 V nicht mehr deutlich erkennbar. Dabei nivelliert ein größeres elektrisches Drehmoment die Wechselwirkung der oberflächennahen Moleküle mit der festen Elektrodenoberfläche. Auch eine steigende Temperatur führt zur Minderung der Unterschiede zwischen den Orientierungsphasen der Moleküle im Bulk und an der Oberfläche der Elektroden. Die Erhöhung der Temperatur führt zur höheren Beweglichkeit der Moleküle, niedrigeren Viskosität und Lockerung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Flüssigkristalle mit dem Substrat.

Eine Korrelation zwischen dem Reorientierungsverhalten und der Vororientierung in der Zelle konnte nachgewiesen werden. Die Ansprechzeit der Flüssigkristalle auf geriebenem Polyimid ist wegen der kooperativen Bewegung der Moleküle in der homogen orientierten Substanz kürzer als in Systemen ohne mechanische Vorzugsrichtung. Eine Verzögerung während der Orientierungsphase der oberflächennahen Moleküle gegenüber den Molekülen aus dem Bulk-Bereich wurde sowohl bei den Proben auf der geriebenen, als auch auf mechanisch nicht vorbehandelten Polyimid und PVA-Schichten festgestellt. Dies bedeutet, dass die Erzeugung einer mechanischen Vorzugsrichtung auf der Orientierungsschicht die Wechselwirkung dieser Schicht mit dem Flüssigkristall nicht verstärkt, sondern für eine kooperative Bewegung der Substanz beim Anlegen eines elektrischen Feldes sorgt. Die Wechselwirkung flüssigkristalliner 7CPB-Moleküle mit einer Polyimid-Schicht ist stärker als mit einer blanken Ge-Oberfläche oder mit einer PVA-Schicht. Darauf deutet eine deutlich langsamere Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle auf ungeriebenem Polyimid im Vergleich zu den anderen Oberflächentypen sowie die größeren Unterschiede zwischen dem Bulk und der oberflächennahen Schicht, besonders bei höherer Spannung. Alle untersuchten festen Oberflächen üben starke Attraktionskräfte auf die flüssigkristallinen Moleküle aus. Die Rückstellung oberflächennaher Moleküle erfolgte auf unbehandelten Polymer-Oberflächen, auf einem Ge-Substrat und auf geriebenem Polyimid etwa gleich schnell und war damit unabhängig von der Vororientierung.

Bei bestimmten experimentellen Bedingungen der Spannung und Temperatur erfolgt die Reorientierung der unterschiedlichen Segmente der flüssigkristallinen Moleküle nicht synchron: die flexiblen aliphatischen Ketten reorientieren sich geringfügig schneller als die rigiden Mesogene. Dies hängt damit zusammen, dass die aliphatischen Ketten eine höhere Bewegungsfreiheit haben und deshalb bei einer gegebenen Viskosität schneller ihre maximale Orientierung erreichen können. Die Rückstellung der flexiblen Segmente der flüssigkristallinen Moleküle erfolgte nach dem Abschalten des elektrischen Wechselfeldes etwas langsamer, wie es auch zu erwarten war. Die sich relativ frei bewegenden Ketten brauchen eine län-

gere Zeit, um in den geordneten Zustand ihrer planaren Orientierung zurückzukehren. Bei einer höheren elektrischen Feldstärke von 14 V sowie mit steigender Temperatur nimmt der Unterschied in der Reorientierungsgeschwindigkeit zwischen dem Mesogen und der aliphatischen Kette ab.

VII Literaturverzeichnis

1. G. Heppke, Chr. Bahr, Flüssigkristalle in *Lehrbuch der Experimentalphysik* (eds. Bergmann and Schäfer), Bd. Vielteilchensysteme (1992)
2. Bergmann L., *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6 Festkörper, Berlin (1992)
3. Goodby J. Gray G., Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, P.17, Wiley-VCH (1998)
4. Goodby J., Phase structure of calamitic liquid crystals in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, P.3, Wiley-VCH (1998)
5. Maier W., Saupe A., *Z. Naturforschg.* **13a**, 564 (1958)
6. Tomilin M., *Wsaimodejstwie shidkikh kristallov s powerchnostju (Interaction of liquid crystals with the substrate)*, Polytechnika, St.-Petersburg (2001) (in russisch)
7. Kumar S., *Liquid Crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press (2001)
8. Chandrasekhar S., Columnar, diskotic nematic and lamellar liquid crystals: their structures and physical properties in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, P.749, Wiley-VCH (1998)
9. Pelzl G., Optical properties of nematic liquid crystals in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, P.130, Wiley-VCH (1998)
10. Onsager X. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **58**(8), 1486 (1936)
11. Blinov L., Behavior of liquid crystals in electric and magnetic fields in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, P.477, Wiley-VCH (1998)
12. Stannarius R., Diamagnetic properties of liquid crystals in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, P.114, Wiley-VCH (1998)
13. Mada H., Kobayashi S., *Appl. Phys. Lett.* **35**(1), 4 (1979)
14. Als-Nielsen J., Christensen F., Pershan P.S., *Phys. Rev. Lett.* **48**(16), 1107 (1982)
15. Okretic S., *Flüssigkristalle im elektrischen Feld*. Dissertation, Universität Essen (1995)
16. Uchida T., Seki H., Surface alignment of liquid crystals in *Liquid Crystals – Applications and Uses*, ed. by B. Bahadur, Vol. 3, P. 1 (1992)
17. Chatelain P., *Bull. Soc. Fr. Min.* **66**, 105 (1943)
18. Van Aerle N.A.J.M., Barmantlo M., Hollering R.W.J., *J. Appl. Phys.* **74**(5), 3111 (1993)
19. Lee K.-W., Lien A., Stathis J.H., Paek S.-H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3591 (1997)
20. Zebger I., *FTIR-spektroskopische Untersuchungen flüssigkristalliner photoadressierbarer Polymere*. Dissertation, Universität Essen, Shaker Verlag (2001)

21. Schadt M., Scheiberle H., Schuster A., *Nature* **381**, 212 (1996)
22. Seeboth A., *Displays* **20**, 131 (1999)
23. Blinov L. M., Chigrinov V.G., *Electrooptic effects in LC materials*, Springer-Verlag, Berlin (1994)
24. Schadt M., Liquid crystals in information technology, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (10), 1213 (1993)
25. Finkenzeller U., *Spektrum der Wissenschaft* No. 8, 54 (1990)
26. Fülleborn M., *Zeitaufgelöste FTIR Transmissions- und ATR-Spektroskopie von Flüssigkristallen im elektrischen Feld*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2003)
27. Sage I.C., Displays in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, P.731, Wiley-VCH (1998)
28. Carr E.F., *J. Chem. Phys.* **39**, 1979 (1963)
29. Helfrich W., *J. Chem. Phys.* **51**, 4092 (1969)
30. Lebedev W.I., Tomilin M.G., *Zhurn. OMP*, No.10, 57 (1976) (in russisch)
31. Rumyantsev V.G., Muratov V.M., Chigrinov V.G., Plusnina T.S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **180B**, 167 (1990)
32. Blankenbach K., *Physikalische Blätter* **55**(5), 33 (1999)
33. Depp S.W., Howard W.E., *Spektrum der Wissenschaft*, No. 5, 42 (1993)
34. Theis D., *Physikalische Blätter* **56**(9), 59 (2000)
35. Günzler H., Heise H.M., *IR-Spektroskopie: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim (1996)
36. Brückner V., Feller K.-H., Grummt U.W., *Application of time-resolved optical spectroscopy*, Leipzig (1990)
37. Ishida H. (ed.), *Fourier Transform Infrared Characterization of polymers*, Plenum Press, New York (1987)
38. Charnecki M., Vibrational spectroscopy of liquid crystals in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 3, P. 3109, Wiley-VCH, Chichester (2002)
39. Palmer R., Chao J., Dittmar R., Gregoriou V., Plunkett S., *Appl. Spectrosc.* **47**(9), 1297 (1993)
40. Schrader B., Infrarot- und Ramanspektrometrie in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 5, S. 303, Wiley-VCH (1980)
41. Schrader B. (ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH (1995)
42. Califano S., *Vibrational states*, Wiley-VCH, New York (1976)
43. Griffiths P.R., *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Chemical Analysis Vol. 43, Wiley-VCH (1975)

44. Sheppard N., Greenler R.G., Griffiths P.R., *Appl Spectrosc.* **31**, 448 (1977)
45. Griffiths P.R., Sloane H.J., Hannah R.W., *Appl. Spectrosc.* **31**, 485 (1977)
46. Schrader B., Niggemann W., Belz H.H., Schallert B., *Z. Chem.* **21**, 249 (1981)
47. Tanner D.B., McCall R.P., *Appl. Optics* **23**, 2363 (1984)
48. Johnson T.J., Zachmann G., *Introduction to Step-Scan FTIR*, Bruker Optik GmbH (2000)
49. Buffeteau T., Pezolet M., Linear dichroism in infrared spectroscopy in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley-VCH, Chichester (2002)
50. Michl J., Thulstrup E., *Spectroscopy with polarized light*, Wiley-VCH, Weinheim (1986)
51. Siesler H.W., Holland-Moritz K., *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*, New York (1980)
52. Siesler H.W., *Rheo-optical fourier-transform infrared spectroscopy: vibrational spectra and mechanical properties of polymers*, Habilitationsschrift, Essen (1988)
53. Zerbi G., *Modern polymer spectroscopy*, Wiley-VCH (1999)
54. Flournoy P.A., Schaffers W.J., *Spectrochimica Acta* **22**, 5 (1966)
55. Flournoy P.A., *Spectrochimica Acta* **22**, 15 (1966)
56. Mirabella F., *Appl. Spectrosc.* **42**(7), 1258 (1988)
57. Dechant J., *Zeitschrift für Polymerforschung, Faserforschung und Textiltechnik* Heft 1, 24 (1974)
58. Mirabella F., *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, New York (1993)
59. Schmidt W., *Optische Spektroskopie*, 2. Auflage, Wiley-VCH (2000)
60. Bergmann L., *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3 Optik, Berlin (1992)
61. Harrick N.J., *J. Phys. Chem.* **64**, 1110 (1960)
62. Fahrenfort J., *Spectrochimica Acta* **17**, 698 (1961)
63. Harrick N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York (1967)
64. Achmanov S.A., Nikitin S.Ju., *Phisitscheskaja Optika (Physical Optics)*, Moskau (1998) (in russisch)
65. Siesler H.W., *Vibrational spectroscopy of polymers: Analysis, physics and process control in Structure-property relations in polymers: spectroscopy and performance*, Advances in Chemistry Series, Vol. 236 (Urban M.W. and Craver C.D., eds.), ACS Books Department, Washington, pp 41-87 (1993)
66. Mirabella F.M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 2403 (1983)

67. Harrick N.J., *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 851 (1965)
68. Ekgasit S., *Appl. Spectrosc.* **54**(5), 756 (2000)
69. Kaito A., Wang Y. K., Hsu S. L., *Anal. Chim. Acta* **189**, 27 (1986)
70. Toriumi H., Sugisawa H., Watanabe H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 935 (1988)
71. Sugisawa H., Toriumi H., Watanabe H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **214**, 11 (1992)
72. Shilov S.V., Okretic S., Siesler H.W., *Vib. Spectrosc.* **9**, 57 (1995)
73. Czarnecki M., Okretic S., Siesler H.W., *J. Phys. Chem. B* **101**, 374 (1997)
74. Shilov S. V., Okretic S., Czarnecki M. A., Siesler H. W., *Appl. Spectroscopy Revs.* **31**(1&2), 125 (1996)
75. Toriumi H., Akahane T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 608 (1998)
76. Snively C.M., Koenig J.L., *J. Mol. Struct.* **521**, 121 (2000)
77. Jang W.G., Clark N.A., *Phys. Rev. E* **63**, 031707-1 (2001)
78. Urano T. I., Hamaguchi H., *Chem. Phys. Lett.* **195**(4), 287 (1992)
79. Urano T. I., Hamaguchi H.; *Appl. Spectrosc.* **47**, 2108 (1993)
80. Gregoriou V. G., Chao J. L., Toriumi H., Palmer R. A., *Chem. Phys. Lett.* **179**, 491 (1991)
81. Nakano T., Yokoyama T., Toriumi H., *Appl. Spectrosc.* **47**(9), 1354 (1993)
82. Fuji A., Palmer R.A., Chen P., Jiang E.Y., Chao J.L., *Mikrochim. Acta (Suppl.)* **14**, 599 (1997)
83. Hatta A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**(10), 2522 (1977)
84. Hatta A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **74**, 195 (1981).
85. Leyte J. C., Jesse W., Leyte-Zuiderweg L. H., van Woerkom P. C. M., *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 11617-11626 (1998)
86. Tadakoro T., Fukazawa T., Toriumi H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1207 (1997)
87. Konshina E.A., Vangonen A.I., *J. Opt. Technol.* **65**(7), 539 (1998)
88. Cheng Y.L., Batchelder D.N., Evans S.D., Henderson J.R., *J. Phys. Chem. B* **102**, 5309 (1998)
89. Klimov E., Fuelleborn M., Siesler H.W., *Appl. Spectrosc.* **57**(5), 499-504 (2003)
90. Oweimreen G.A., Morsy M.A., *Thermochim. Acta* **325**, 111 (1999)
91. Gauza S., Brodzik M., Dabrowski R., Przedmojski J., Wazynska B., *Phase Transitions* **60**, 223 (1997)
92. Merck KGaA. *Product information for the Liquicoat® PI Kit ZLI-2650* (1993)
93. <http://www.celvol.com>
94. Benutzer-Handbuch zum IFS-28/55 Bruker, Bruker Optik GmbH (1999)

-
95. De Gennes P.G., *The physics of liquid crystals*, Oxford university press, Oxford (1974)
 96. Jerome B., Surface alignment of liquid crystals in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, P.535, Wiley-VCH (1998)
 97. Hauser A., Rellig R., Kuschel F., Demus D., *Wiss. Z. Univ. Halle* **35M**, H. 5, 72 (1986)
 98. Zeminder A.K., Paul S., Paul R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **61**, 191 (1980)
 99. Küpfer J., Finkelmann H., *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1353 (1994)
 100. Bayer Research **10** (1998)
 101. Hoffmann. U., unpublished results
 102. Otto M., *Chemometrie*, Wiley-VCH (1997)