

Dem Andenken
an
Stefan Willershausen
gewidmet

Du begegnest vielen Menschen in deinem Leben.
Aber nur wahre Freunde hinterlassen ihre Spuren
in deinem Herzen.
Unbekannt

Von allen Dingen, die das Glück des Lebens ausmachen,
schenkt die Freundschaft uns den größten Reichtum.
Epikur von Samos
(341 - 271 v. Chr.), griechischer Philosoph

**Modifizierung der Struktur und
optoelektronischen Eigenschaften
durch Mischungsbildung und Druck**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Bernd Brandl

aus Giessen

Marburg 2004

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am
..... angenommen.

Erstgutachter : Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter : Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung :

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1	Systemauswahl	4
2	Messmethoden.....	8
2.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	8
2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	9
2.3	Polarisationsmikroskopie	10
2.4	Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie (WAXS).....	12
B	Modifikation von Struktur und optoelektronischen Eigenschaften durch..... hydrostatischen Druck	14
1	Allgemeine Betrachtungen	14
2	Druckinduzierte Änderungen der hexagonalen Gitterparameter.....	15
2.1	Einleitung	15
2.2	Präparative Durchführung	16
2.3	Messergebnisse.....	18
2.3.1	Energiedispersive Röntgenmessungen.....	18
2.3.2	Absorptionsmessungen.....	23
3	Druckabhängigkeit des Photostroms	24
3.1	Einleitung	24
3.2	Präparative Durchführung	25
3.2.1	Druckapparatur	25
3.2.2	Messaufbau.....	26
3.2.3	Berechnung der Quantenausbeute der Ladungsträgergeneration.....	27
3.2.4	Probenpräparation	28
3.3	Messungen ohne Druck	31
3.4	Messungen mit Druck	37

4	Zusammenfassung	41
C	Eigenschaften binärer Mischungen	42
1	Einleitung	42
2	Untersuchungsmethoden	44
3	Systeme	45
3.1	Mischung Ada-PBT / TBB	45
3.1.1	Verhalten der Reinstoffe	45
3.1.2	Verhalten der binären Mischung	47
3.1.2.1	Phasendiagramm	47
3.1.2.2	DSC-Untersuchungen.....	48
3.1.2.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchung	51
3.1.2.4	Kinetik des eindimensionalen Wachstums.....	55
3.1.2.5	Röntgendiffraktometrie	61
3.1.2.6	Orientierung	62
3.1.2.7	Linearer Dichroismus	63
3.1.3	Diskussion	65
3.2	Mischung HBT / TBB	66
3.2.1	Verhalten der Reinstoffe	66
3.2.2	Verhalten der binären Mischung	68
3.2.2.1	Phasendiagramm	68
3.2.2.2	DSC-Untersuchungen.....	69
3.2.2.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen.....	71
3.2.2.4	Kinetik des eindimensionalen Wachstums.....	72
3.2.2.5	Röntgendiffraktometrie	75
3.2.3	Diskussion	76
3.3	Mischung Ada-PBT / HBT	77
3.3.1	Verhalten der Reinstoffe	77
3.3.2	Verhalten der binären Mischung	77
3.3.2.1	Phasendiagramm	77

3.3.2.2	DSC-Untersuchungen.....	78
3.3.2.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen.....	80
3.3.2.4	Röntgendiffraktometrie	81
3.3.2.5	Linearer Dichroismus an orientierten Proben	84
3.3.3	Diskussion	85
3.4	Mischung Ada-PBT / m-NO ₂ -PBT	86
3.4.1	Verhalten von reinem m-NO ₂ -PBT	86
3.4.2	Verhalten der binären Mischung	89
3.4.2.1	Phasendiagramm	89
3.4.2.2	DSC-Untersuchungen.....	90
3.4.2.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen.....	92
3.4.2.4	Röntgendiffraktometrie	93
3.4.3	Diskussion	94
3.5	Mischung HBT / p-NO ₂ -PBT	94
3.5.1	Verhalten von reinem p-NO ₂ -PBT	94
3.5.2	Verhalten der binären Mischung	97
3.5.2.1	Phasendiagramm	97
3.5.2.2	DSC-Untersuchungen.....	98
3.5.2.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen.....	100
3.5.2.4	Röntgendiffraktometrie	101
3.5.3	Diskussion	104
3.6	Mischung Ada-PBT / p-NO ₂ -PBT	104
3.6.1	Verhalten der binären Mischung	104
3.6.1.1	Phasendiagramm	104
3.6.1.2	DSC-Untersuchungen.....	105
3.6.1.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen.....	107
3.6.1.4	Röntgendiffraktometrie	107
3.6.2	Diskussion	109
4	Zusammenfassung	109

D	Abschließende Diskussion	111
E	Experimenteller Teil.....	114
1	Synthese asymmetrischer Triphenylenderivaten.....	114
1.1	Synthese des Triphenylengerüsts	114
1.1.1	Synthese von 1,2-Dibutyloxybenzol	114
1.1.2	Synthese von 2-Butyloxyanisol.....	115
1.1.3	Synthese von 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol	116
1.1.4	Synthese von 3,4,3',4'-Tetrabutyloxybiphenyl.....	117
1.1.5	Synthese von 2-Methyloxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen.....	118
1.1.6	Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen	120
1.2	Synthese der Esterderivate	121
2	Synthese symmetrischer Triphenylenderivaten (2,3,6,7,10,11-Hexabutyloxy- triphenylen.....	122
3	Experimentelle Messungen	123
3.1	DSC-Messungen.....	123
3.2	Polarisationsmikroskopie	123
3.3	Röntgendiffraktometrie	124
3.4	UV-VIS-Spektroskopie	124
3.5	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	125
3.6	Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung.....	125
3.7	NMR-Messungen	125
3.8	Photoleitfähigkeit	126
F	Literaturverzeichnis.....	127

G	Anhang	132
1	Danksagung	132
2	Konferenzteilnahmen und Tagungsbeiträge.....	134
3	Curriculum vitae.....	135
4	Eidesstattliche Erklärung.....	136

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung A.1</i>	: Auswahl an diskotisch, flüssigkristallinen Phasenstrukturen.....	2
<i>Abbildung A.2</i>	: Auswahl an diskotischen Mesogenen	
	a) Benzolderivate , b) Porphyrinderivate , c) Triphenylenderivate	
	d) Hexaalkinbenzoderivate mit R = Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy.....	3
<i>Abbildung A.3</i>	: Hexabutyloxytriphenylen (HBT)	5
<i>Abbildung A.4</i>	: Asymmetrische Triphenylene	6
<i>Abbildung A.5</i>	: Synthese asymmetrischer Triphenylenderivate.....	7
<i>Abbildung A.6</i>	: Schematischer Aufbau einer DSC-Messzelle	8
<i>Abbildung A.7</i>	: Polarisationsmikroskop	11
<i>Abbildung A.8</i>	: Elementare Herleitung der Bragg-Gleichung	12
<i>Abbildung B.1</i>	: Schema der Ladungsträgerübertragung zwischen lokalisierten.....	
	Energiezuständen durch Hopping.....	14
<i>Abbildung B.2</i>	: Schematischer Aufbau einer Saphirdruckzelle	17
<i>Abbildung B.3</i>	: Energiedispersive Röntgenspektren von Ada-PBT unter Druck von.....	
	0-17 kbar	19
<i>Abbildung B.4</i>	: (100)-Reflex von Ada-PBT und die Abnahme des interkolumnaren.....	
	Abstandes	22
<i>Abbildung B.5</i>	: (001)-Reflex von Ada-PBT und die Abnahme des intrakolumnaren.....	
	Abstandes	22
<i>Abbildung B.6</i>	: Absorptionsspektrum von Ada-PBT in einer Saphirdruckzelle	24
<i>Abbildung B.7</i>	: Druckapparatur Photoleitung.....	26
<i>Abbildung B.8</i>	: Experimenteller Aufbau Photoleitung.....	27
<i>Abbildung B.9</i>	: Schematischer Aufbau einer organischen Solarzelle.....	29
<i>Abbildung B.10</i>	: Aufsicht auf eine Solarzelle.....	30
<i>Abbildung B.11</i>	: Absorptionsspektren von Ada-PBT und Ada-PBT / TNF im	
	Verhältnis 9:1	30
<i>Abbildung B.12</i>	: Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute ($l=2\text{nm}$) von 100nm Ada-PBT... mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Anode geschaltet	31
<i>Abbildung B.13</i>	: Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute ($l=2\text{nm}$) von 100nm Ada-PBT... mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Kathode geschaltet ..	32
<i>Abbildung B.14</i>	: Kennlinie Ada-PBT 100nm-Schicht mit Alu-Alu-Elektroden.....	34

<i>Abbildung B.15</i>	<i>: Intensitätsabhängige Photostrommessung einer Ada-PBT-Schicht ohne.. und mit Berücksichtigung der Lampenintensität.....</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung B.16</i>	<i>: Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute von 100nm Ada-PBT / TNF im.. Verhältnis 9:1 mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Anode... geschaltet.....</i>	<i>35</i>
<i>Abbildung B.17</i>	<i>: Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute von 100nm Ada-PBT / TNF im.. Verhältnis 9:1 mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als</i>	<i>36</i>
	<i>Kathode geschaltet</i>	
<i>Abbildung B.18</i>	<i>: Photostrom bis zu einem Druck von 0,21 kbar an einer 300 nm</i>	<i>37</i>
	<i>Ada-PBT-Schicht.....</i>	
<i>Abbildung B.19</i>	<i>: Kennlinie der 300 nm Ada-PBT-Schicht bei 0,21 kbar und bei</i>	<i>38</i>
	<i>0,25 kbar.....</i>	
<i>Abbildung B.20</i>	<i>: Saphirstempelabdruck auf Ada-PBT-Schicht und ITO-Schicht bei</i>	<i>39</i>
	<i>0,25 kbar.....</i>	
<i>Abbildung B.21</i>	<i>: Kennlinienmessungen bis 5,92 kbar an einer aufgeschmolzenen</i>	<i>39</i>
	<i>Ada-PBT-Schicht.....</i>	
<i>Abbildung C.1</i>	<i>: Beispiel eines Phasendiagramms für eine eutektisches und ein ideales.....</i>	<i>43</i>
	<i>Mischungsverhalten</i>	
<i>Abbildung C.2</i>	<i>: Struktur TBB</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung C.3</i>	<i>: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT bei 187°C und</i>	<i>46</i>
	<i>TBB bei 90°C.....</i>	
<i>Abbildung C.4</i>	<i>: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / TBB.....</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung C.5</i>	<i>: Ada-PBT / TBB 80 : 20 auf 158°C abgekühlt. Wachstum vom rechten.....</i>	<i>51</i>
	<i>unteren Rand zur Mitte hin.....</i>	
<i>Abbildung C.6</i>	<i>: Ada-PBT / TBB im Verhältnis 71 : 29 bei 155°C und 146°C während des... Abkühlens</i>	<i>52</i>
<i>Abbildung C.7</i>	<i>: Hexagone</i>	<i>53</i>
<i>Abbildung C.8</i>	<i>: Ada-PBT / TBB 60 : 40 bei 129°C bzw.123°C während des Abkühlens ...</i>	<i>54</i>
<i>Abbildung C.9</i>	<i>: Ada-PBT / TBB im Verhältnis 42 : 58</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung C.10</i>	<i>: Kritische Größen der Keimbildung.....</i>	<i>56</i>
<i>Abbildung C.11</i>	<i>: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit von Ada-PBT / TBB bei</i>	<i>58</i>
	<i>132,2°C.....</i>	

Abbildung C.12	: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen in Abhängigkeit der Unterkühlung.....	59
Abbildung C.13	: Ideales Hexagon von Ada-PBT / TBB = 50:50 bei $T = 127,5^{\circ}\text{C}$	60
Abbildung C.14	: AFM-Aufnahme eines Hexagons und dessen Höhenprofil	60
Abbildung C.15	: Röntgendiffraktogramm Col_{hp} -Phase der binären Mischung Ada-PBT / TBB.....	61
Abbildung C.16	: Binäre Mischung von Ada-PBT / TBB im Verhältnis 52 : 48 auf Teflon-Orientierungsschicht	63
Abbildung C.17	: Skizze des selbstgebauten Spektrometers für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen.....	64
Abbildung C.18	: Linearer Absorptionsdichroismus bei binärer Mischung Ada-PBT / TBB = 50:50.....	65
Abbildung C.19	: DSC-Messung HBT.....	67
Abbildung C.20	: HBT in der Col_{hp} -Phase bei $136,5^{\circ}\text{C}$ und kristallin bei 53°C	67
Abbildung C.21	: Phasendiagramm der binären Mischung HBT / TBB	68
Abbildung C.22	: HBT/TBB 59%-41% in der Col_{hp} -Phase bei $78,3^{\circ}\text{C}$ und kristallin bei $60,2^{\circ}\text{C}$	71
Abbildung C.23	: Dendritische Textur des reinen HBT bei $143,8^{\circ}\text{C}$	72
Abbildung C.24	: HBT bei $139,6^{\circ}\text{C}$ auf Teflon-Orientierungsschicht	73
Abbildung C.25	: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit von HBT / TBB bei $104,0^{\circ}\text{C}$	74
Abbildung C.26	: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen in Abhängigkeit der Unterkühlung.....	74
Abbildung C.27	: Röntgendiffraktogramme der Col_{hp} -Phase der binären Mischung HBT / TBB. HBT-Gehalt von 90%-60% bei der jeweiligen Meßtemperatur....	75
Abbildung C.28	: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / HBT	77
Abbildung C.29	: Ada-PBT / HBT = 10/90 bei RT kristallin	80
Abbildung C.30	: Tetragonales Wachstum von Ada-PBT / HBT = 10/90 bei $144,5^{\circ}\text{C}$ und Ada-PBT / HBT = 80/20 bei 152°C	81
Abbildung C.31	: Röntgendiffraktogramme Ada-PBT / HBT in der Col_{hp} -Phase.....	82
Abbildung C.32	: Röntgendiffraktogramme Ada-PBT / HBT, Kristallisation bzw. deren Unterdrückung	83
Abbildung C.33	: Absorptionsdichroismus an Ada-PBT / HBT 80:20.....	84
Abbildung C.34	: Dielektrische Relaxation von $m\text{-NO}_2\text{-PBT}$	86

Abbildung C.35	: Röntgendiffraktogramm von <i>m</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{ho} -Phase bei 90°C... und in der Col _{hp} -Phase bei 60°C mit Überstruktur nach Aufschmelzen;. der Reflex bei 2θ=8,55 in der Col _{ho} -Phase stammt vom..... Probenträger 87
Abbildung C.36	: Überstruktur: Ausrichtung a) zweier b) dreier Kolumnen zueinander. 88
Abbildung C.37	: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / <i>m</i> -NO ₂ -PBT 89
Abbildung C.38	: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Reinsubstanzen Ada-PBT.. bei 187°C und <i>m</i> -NO ₂ -PBT bei 191,5°C..... 92
Abbildung C.39	: Ada-PBT / <i>m</i> -NO ₂ -PBT im Verhältnis 10/90 in der Col _{ho} (links) und der.. Col _{hp} -Phase 92
Abbildung C.40	: Röntgendiffraktogramm Ada-PBT / <i>m</i> -NO ₂ -PBT = 30/70 in der Col _{ho} und Col _{hp} -Phase 93
Abbildung C.41	: Röntgendiffraktogramm <i>p</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{ho} -Phase bei RT..... 95
Abbildung C.42	: Dielektrische Relaxation von <i>p</i> -NO ₂ -PBT 96
Abbildung C.43	: WLF-Auswertung des Glasübergangs bei <i>p</i> -NO ₂ -PBT..... 96
Abbildung C.44	: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von <i>p</i> -NO ₂ -PBT bei 189°C..... und 161°C..... 97
Abbildung C.45	: Phasendiagramm der binären Mischung HBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT 98
Abbildung C.46	: HBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT im Molverhältnis 0,57/0,43 und 0,86/0,14 knapp..... unterhalb der jeweiligen Klärtemperatur 100
Abbildung C.47	: HBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT im Molverhältnis 0,86/0,14..... 101
Abbildung C.48	: Röntgendiffraktogramme von HBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{hp} -Phase bei verschiedenen Mischungsverhältnissen 102
Abbildung C.49	: Röntgendiffraktogramme von HBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{ho} -Phase bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und kristallin..... bei 90 Gew.-% HBT 103
Abbildung C.50	: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT..... 105
Abbildung C.51	: Röntgendiffraktogramme von Ada-PBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{ho} -Phase 108
Abbildung C.52	: Röntgendiffraktogramme von Ada-PBT / <i>p</i> -NO ₂ -PBT in der Col _{hp} -Phase 108

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle B–1</i>	<i>: Auswertung der Druck-Röntgenmessungen und Zuordnung der Millerschen... Indices</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle B–2</i>	<i>: Nicht zuordenbare Reflexe der Druck-Röntgenmessungen</i>	<i>21</i>
<i>Tabelle B–3</i>	<i>: Änderung der Gitterkonstanten a_{hex} mit p.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabelle C–1</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / TBB aus der DSC.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabelle C–2</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / TBB aus der</i> <i>DSC</i>	<i>50</i>
<i>Tabelle C–3</i>	<i>: Röntgenauswertung Ada-PBT / TBB</i>	<i>62</i>
<i>Tabelle C–4</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung HBT / TBB aus der DSC.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabelle C–5</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung HBT / TBB aus der DSC.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabelle C–6</i>	<i>: Röntgenauswertung HBT / TBB.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabelle C–7</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / HBT aus der DSC.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabelle C–8</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / HBT aus der.....</i> <i>DSC</i>	<i>80</i>
<i>Tabelle C–9</i>	<i>: Röntgenauswertung der Col_{hp}-Phase von Ada-PBT / HBT.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabelle C–10</i>	<i>: Auswertung Röntgendiffraktogramme des reinen $m\text{-NO}_2\text{-PBT}$.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabelle C–11</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / $m\text{-NO}_2\text{-PBT}$ aus der.....</i> <i>DSC</i>	<i>91</i>
<i>Tabelle C–12</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / $m\text{-NO}_2\text{-PBT}$ aus der DSC.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabelle C–13</i>	<i>: Röntgenauswertung $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabelle C–14</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung HBT / $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$ aus der DSC .</i>	<i>99</i>
<i>Tabelle C–15</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung HBT / $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$ aus der..</i> <i>DSC</i>	<i>99</i>
<i>Tabelle C–16</i>	<i>: Röntgenauswertung der Col_{hp}- bzw. der Col_{ho}-Phase von.....</i> <i>HBT / $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabelle C–17</i>	<i>: Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$ aus der.....</i> <i>DSC</i>	<i>106</i>
<i>Tabelle C–18</i>	<i>: Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / $p\text{-NO}_2\text{-PBT}$.....</i> <i>aus der DSC</i>	<i>106</i>

A Einleitung

Organische Materialien wie Polymere oder auch niedermolekulare Verbindungen finden aufgrund ihrer vielseitig einstellbaren Eigenschaften in Bereichen der Optik, Elektronik und Optoelektronik, in denen bisher anorganische Materialien eingesetzt wurden, ein immer größer werdendes Anwendungspotential. Dabei spielt das Einstellen der dynamischen, mechanischen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften des Materials für die jeweilige Anwendung eine große Rolle.

Ein großer Vorteil organischer gegenüber anorganischen Substanzen liegt in der vielfältigen Variationsmöglichkeit des molekularen Aufbaus. Durch Mikro- bzw. Nanostrukturierung oder durch Änderung makroskopischer Größen wie Konzentration (Mischungsverhältnis), Druck und Temperatur können die Zieleigenschaften weiter angepasst werden. Zudem sind sie in der Regel ungiftig und durch thermischen Abbau leicht zu entsorgen, was bei den immer größer werdenden Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von enormer Bedeutung ist. Nachteile organischer Verbindungen stellen einen gewissen Aufwand bei der gezielten Synthese und eine oft geringe Beständigkeit gegen Oxidation und thermische Beanspruchung dar.

Organische Systeme, die für eine ganze Reihe von Anwendungen interessant sind, sind die erstmals 1888 von Reinitzer [1] und Lehmann [2] beschriebenen Flüssigkristalle.

Flüssigkristalle (liquid crystals, LC), auch Mesophasen (gr. mesos : zwischen) genannt, liegen sowohl bezüglich der strukturellen Ordnung als auch den physikalischen Eigenschaften (z.B. Fluidität) zwischen den perfekt dreidimensional geordneten Kristallen und den völlig ungeordneten, isotropen Flüssigkeiten. Dabei weisen Flüssigkristalle eine mindestens eindimensionale Orientierungsfernordnung, die auch mit einer niederdimensionalen Positionsfernordnung verbunden sein kann, auf. [3]

Kristalle besitzen sowohl eine dreidimensionale Positionsfernordnung, als auch eine dreidimensionale Orientierungsfernordnung und weisen eine definierte Molekülkonformation auf. Aufgrund dieser besonderen Stellung zeigen die flüssigkristallinen Phasen außergewöhnliche optische und dielektrische Eigenschaften. Die Neigung zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase beruht auf einer anisometrischen Molekülgestalt. Dabei unterscheidet man zwischen stäbchenförmigen Kalamiten, quaderförmigen Saniden, scheibchenförmigen Diskoten und bananenartig geformten Molekülen. In der Literatur sind bisher vorwiegend kalamitische Flüssigkristalle, für die eine stäbchenförmige Molekülgestalt charakteristisch ist,

untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit scheibenförmigen Molekülen, die verschiedenartige diskotische Strukturen ausbilden, von denen die wichtigsten in der folgenden Abbildung A.1 dargestellt sind :

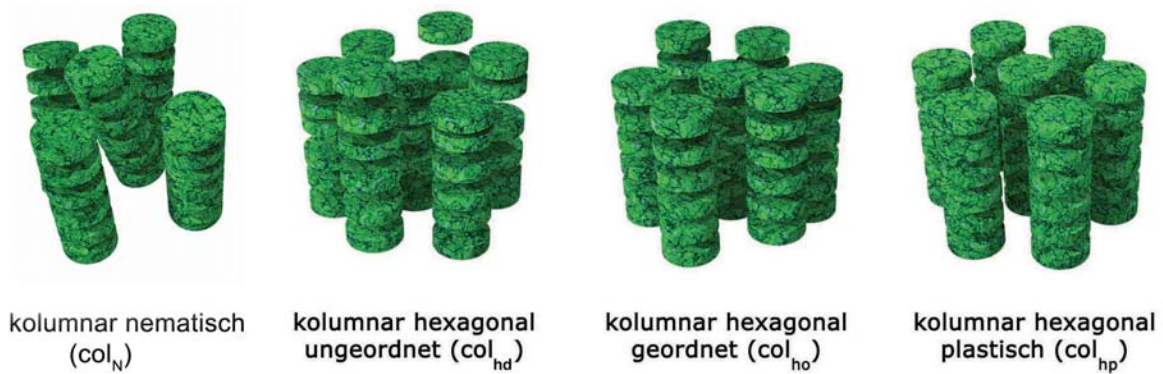


Abbildung A.1 : Auswahl an diskotisch, flüssigkristallinen Phasenstrukturen
(Quelle : vgl. Diplomarbeit C. Stillings, Marburg 2003)

Die Moleküle ordnen sich in Kolumnen an, die im einfachsten Fall lediglich eine Orientierungsfernordnung aufweisen (kolumnar-nematisch) oder auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sein können, z.B. auf einem hexagonalen. Desweiteren wird die Ordnung der Moleküle innerhalb der Kolumne unterschieden. Der Abstand kann regellos (Col_{hd}, hexagonal ungeordnet, disordered) oder gleichmäßig (Col_{ho}, hexagonal geordnet, ordered) sein. Dabei handelt es sich bei der Col_{ho}-Phase aber immer noch nur um ein zweidimensional geordnetes Gitter, da keine Korrelation zwischen der intrakolumnaren und interkolumnaren Ordnung besteht. Besteht eine Korrelation von Molekülen benachbarter Kolumnen, so handelt es sich um ein dreidimensional geordnetes Gitter, wie es in der Col_{hp}-Phase (hexagonal-plastisch) auftritt. [4,5] Dabei liegt noch kein Kristall vor, da die Korrelationslänge deutlich geringer als in einem Kristall ist und den Molekülen die Rotation auf ihren Plätzen und die Beweglichkeit der ungeordneten flexiblen Molekülperipherie als Freiheitsgrade verbleibt.

Während in kristallinen Materialien Korngrenzen auftreten, ist selbst ein hochviskoser, dreidimensional geordneter Flüssigkristall frei davon, da es an den Domänengrenzen zu einem kontinuierlichen Verbiegen der Kolumnen kommt. [6]

Die diskotischen Moleküle bestehen in der Regel aus einem planaren, aromatischen Kern und beweglichen, aliphatischen Seitenketten.

In Abbildung A.2 sind Beispiele scheibenförmiger Molekülgestalten aufgeführt.

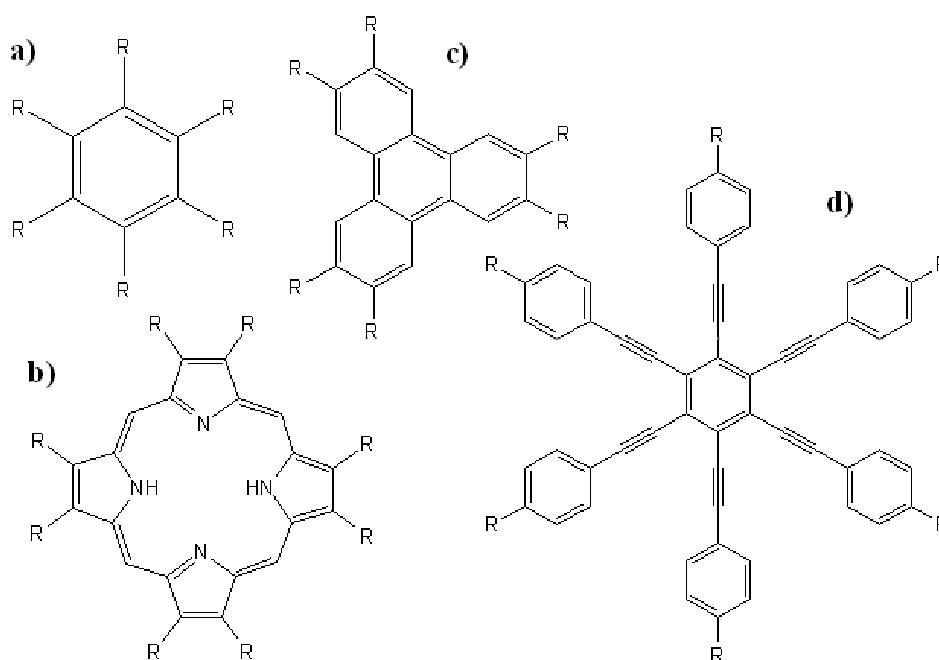


Abbildung A.2 : Auswahl an diskotischen Mesogenen

- a) Benzolderivate , b) Porphyrinderivate , c) Triphenylenderivate
 d) Hexaalkinbenzoderivate mit R = Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy

Diskotische Systeme sind z.B. als elektrisch leitende, als photoleitende und als lichtemittierende Schichten für den Einsatz in Fotokopierern, [7] organischen Leuchtdioden (OLEDs) [8,9,10] und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) [11,12] interessant. [13,14] Diskoten werden bereits in LCDs zur Verbesserung des Sichtwinkels unter Ausnutzung der negativen Doppelbrechung verwendet. [15,16]

Als diskotisches Flüssigkristallsystem wurde für diese Arbeit das Triphenylengrundgerüst gewählt. Vielfältig daran untersucht wurden bisher die Variation der Eigenschaften als Funktion der Natur der diskotischen Phase, wobei diese über Änderungen der chemischen Struktur eingestellt wurden. [17,18] In der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Ansätze gewählt. Einerseits die Modifizierung der Struktur und der thermodynamischen und optoelektronischen Eigenschaften durch Mischen mit anderen diskotischen Molekülen, andererseits die Anwendung eines externen, hydrostatischen Druckes.

Eine wesentliche Fragestellung betraf das Mischungsverhalten der diskotischen Mesophasen. In sehr vielen Anwendungen, wie z.B. die Displaytechnologie, werden im allgemeinen zur

Optimierung optischer, dielektrischer, krümmungselastischer und viskoser Eigenschaften Mischungen von Flüssigkristallen verwendet. Die dabei beobachteten Phasendiagramme können eine sehr große Komplexität annehmen.

Für den Fall stäbchenförmiger, calamitischen Flüssigkristallen existieren wegen deren großen Bedeutung in der Displaytechnologie eine sehr hohe Anzahl an Untersuchungen zu Mischungsdiagrammen. [19,20,21,22,23,24,25]

Bei den diskotischen Systemen ist die Anzahl von Arbeiten zum Mischungsverhalten hingegen sehr begrenzt. [26,27] Von Interesse waren dabei der Verlauf der Umwandlungstemperaturen und der Umwandlungsenthalpien als Funktion der Zusammensetzung, die räumlichen Strukturen in den Mischungen sowie auch die sich ausbildenden Texturen und ausgewählte optische Eigenschaften.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit befasst sich mit dem Einfluß eines hydrostatischen Druckes auf Struktur sowie den optischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften der Mesophase. Hierbei war der Grundgedanke die Modifizierung der Molekulpackung, insbesondere innerhalb der diskotisch eindimensionalen Stapeln (Kolumnen) und damit die Überlappung der Orbitale, um auf diese Weise die optischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften zu verändern. Interessant war dabei die Möglichkeit einer druckinduzierten Phasenumwandlung und die Frage, ob etwa ein Übergang von einem Isolator hin zu einem Halbleiter stattfinden könnte.

1 Systemauswahl

Aus der mittlerweile recht großen Anzahl an diskotischen Mesogenen wurde das Triphenylen als Grundgerüst ausgesucht, da seine Derivate einfach zu synthetisieren sind und hochgeordnete Mesophasen mit sehr interessanten elektronischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften ausbilden. Dazu haben sie eine hohe thermische Stabilität bis $\sim 400^\circ\text{C}$. [28]

In diesem Jahr haben D. Pérez und E. Guitián einen Übersichtsartikel über Synthesemöglichkeiten von Triphenylenen veröffentlicht. [29] Als Stammverbindung für die synthetisierten Diskoten wurde das in der Literatur am besten untersuchte 2,3,6,7,10,11-Hexabutyloxytriphenylen (HBT, Abbildung A.3) ausgewählt. [26]

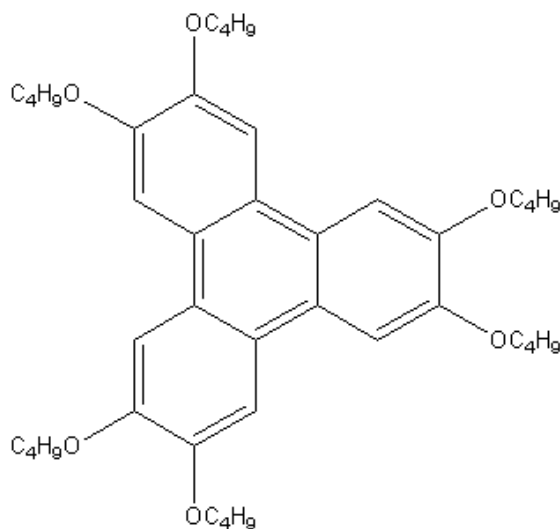


Abbildung A.3 : Hexabutyloxytriphenylen (HBT)

Aus der Reihe der symmetrisch substituierten Triphenylenderivaten weist das HBT mit 57 K nicht nur den breitesten Mesophasenbereich auf, sondern besitzt mit Ausbildung der Col_{hp} -Phase auch eine hoch geordnete Struktur. [30]

Durch die sechs Sauerstoffatome (Elektronendonoren) ist das Triphenylengerüst zudem so elektronenreich, dass es leicht oxidiert werden kann und sich somit als Träger von positiver Ladung (Lochleiter) eignet. Da aus der Literatur bekannt ist, dass die symmetrischen Triphenylenderivate eine große Tendenz zur Kristallisation besitzen und diese durch asymmetrische Substitution unterdrückt werden kann, wurden eine Reihe asymmetrischer Derivate (Abbildung A.4) synthetisiert. Vor allem eignen sich Carbonsäureester als sechster Substituent. Sie unterdrücken nicht nur die Kristallisationsneigung, sondern stabilisieren auch die Mesophase. [31,32]

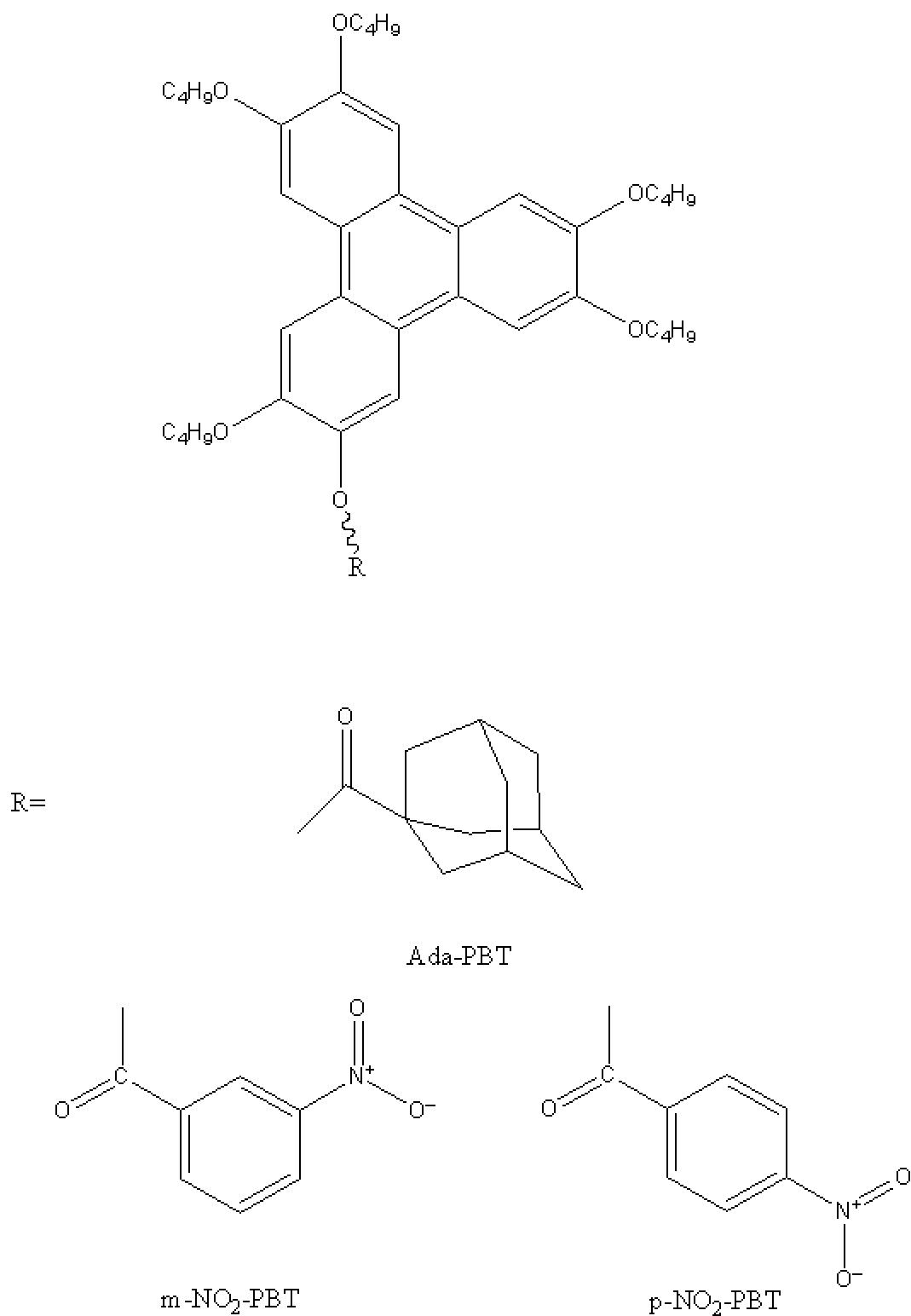


Abbildung A.4 : Asymmetrische Triphenylene

In dem gerade publizierten Übersichtsartikel von S. Kumar wird ein umfassender Überblick unterschiedlich substituierter Triphenylene gewährt und die Auswirkungen der Substitution

auf die Stabilität der Mesophasen aufgezeigt. [33] Theoretische Berechnungen haben zudem gezeigt, dass nicht nur die anisometrische Molekülgestalt einen Einfluß auf die Ordnung der flüssigkristallinen Phasen hat, sondern auch eine möglichst hohe „energetische“ Anisotropie nötig ist, um hochgeordnete, kolumnare Phasen zu stabilisieren, da die Bewegungen der Molekülperipherie stark mit denen des Kerns korreliert sind. [34,35]

Die Synthese der asymmetrischen Triphenylenderivate (s. S. 114) gestaltet sich etwas anspruchsvoller als die der symmetrischen, da die beiden asymmetrischen Ausgangsstoffe getrennt synthetisiert werden müssen. Im Folgenden ist das Syntheschema für eine asymmetrische Substitution des Triphenylkerns gezeigt (Abbildung A.5) :

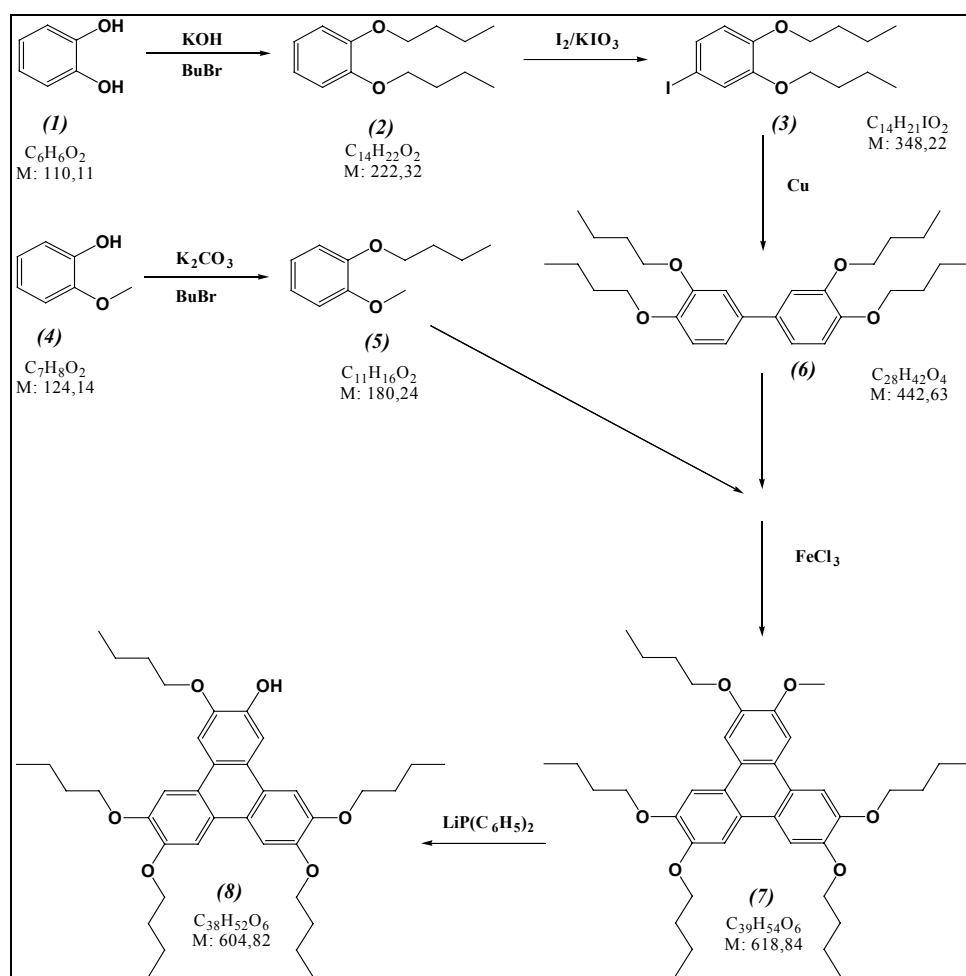


Abbildung A.5 :Synthese asymmetrischer Triphenylenderivate

(Quelle : Diplomarbeit C. Stillings, Univ. Marburg 2003)

Die am Ende frei vorliegende, funktionelle Alkoholgruppe kann mit den entsprechenden Säurechloriden zu den asymmetrischen Derivaten umgesetzt werden.

2 Messmethoden

2.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Kalorimetrische Messungen ermöglichen Aussagen über das thermodynamische Verhalten der Materialien. Gemessen wird dabei der Unterschied der absorbierten (für endotherme Übergänge) beziehungsweise abgegebenen (exotherme Übergänge) Wärmeenergie der Probe relativ zu einer Referenzsubstanz. Da die Wärmekapazität bei einem Phasenübergang gegen unendlich geht, benötigt die Probe gegenüber der Referenz, die aus einer über weitem Temperaturbereich thermisch inerten Substanz (z.B. Al_2O_3) oder einfach einem leeren Tiegel besteht, dort eine andere Wärmemenge. Aussagen über das Kristallisations-, Schmelz- und Klärverhalten sowie zu Glasübergängen der Substanzen sind dadurch möglich. In Abbildung A.6 ist der schematische Aufbau einer DSC-Messzelle skizziert.

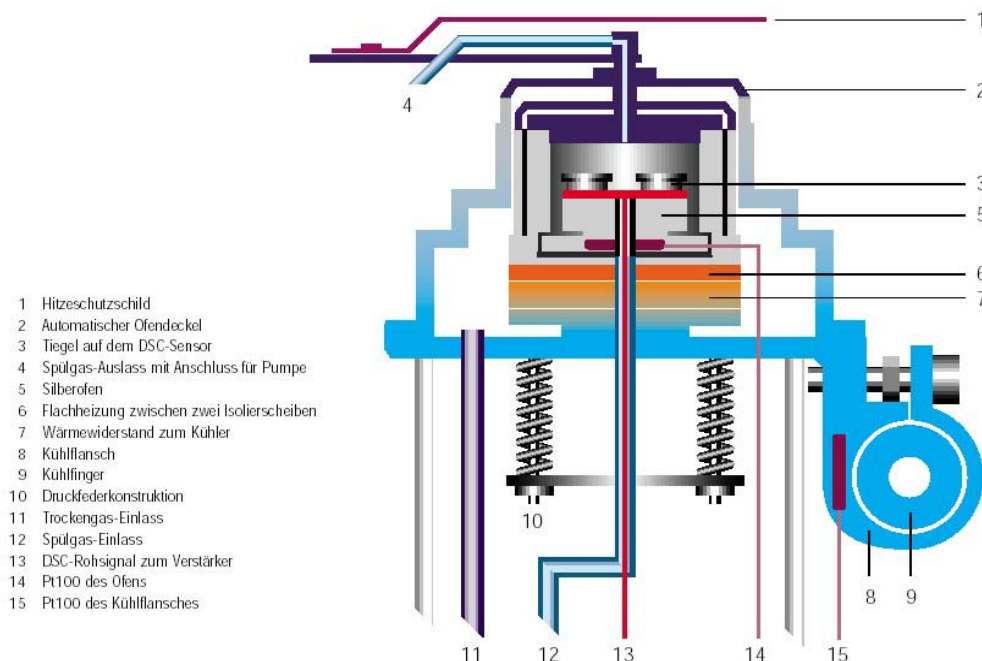


Abbildung A.6: Schematischer Aufbau einer DSC-Messzelle
(Quelle : Prospekt von Mettler-Toledo)

Die Zelle kann je nach Bedarf geheizt oder mit flüssigem Stickstoff, der auch als Inertgas dient, gekühlt werden. Üblicherweise umfasst der Messbereich einer DSC-Messzelle dieser Bauart -150°C bis 700°C .

2.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie lassen sich Informationen über die dynamischen Prozesse, wie z.B. den Glasübergang, die Aktivierungsenergie der einzelnen Bewegungsprozesse und deren Charakter erhalten.

Die dielektrische Relaxationsspektroskopie stellt eine wertvolle alternative Meßmethode zur DSC dar, da bei den flüssigkristallinen Materialien der Glasübergang oft nur schwer in der DSC-Messung als Stufe detektierbar ist.

Die genaue Temperatur des Glasüberganges ist Definitionssache. In der Regel wird die Temperatur angegeben, bei der die Viskosität 10^{12} Pa·s oder in einem dynamischen Experiment die Relaxationszeit 100 s (entspricht einer Relaxationsfrequenz von 10^{-2} Hz) beträgt. Dies entspricht im allgemeinen der kalorimetrisch bestimmten Glastemperatur bei einer Heizrate von 10 K/min.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ kann oft durch die WLF-Gleichung (Williams-Landel-Ferry) beschrieben werden. [36]

$$\log \frac{\tau_g}{\tau} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (\text{Gleichung A-1})$$

Dabei ist τ_g die Relaxationszeit bei der Glastemperatur T_g . C_1 und C_2 sind Anpassungsparameter. Solche Glasbildner werden als fragil bezeichnet, während man Glasbildner, deren Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit sich durch die Arrhenius-Gleichung $\tau \sim e^{E_a/T}$ beschreiben lassen, als stark bezeichnet.

Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wird die makroskopische dielektrische Funktion der Substanz gemessen. Die komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

wird als Funktion von Temperatur und Frequenz des elektrischen Feldes aufgezeichnet. Ist die Feldstärke nicht zu stark gewählt, so ist die dielektrische Funktion über die makroskopische Polarisierung mit der elektronischen Polarisierbarkeit α_{el} und dem permanenten Dipolmoment μ verbunden.

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\vec{E} = \left(n\alpha_{el} + n_D \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{E} \quad \text{(Gleichung A-2)}$$

mit $n_D =$ Brechungsindex

$k =$ Boltzmannkonstante, $T =$ Temperatur

Der Beitrag der elektronischen Polarisierbarkeit kann in dem untersuchten Frequenzbereich (10^2 - 10^6 Hz) als konstant angesehen werden, sodass in der Auswertung nur der Beitrag der Orientierungspolarisation berücksichtigt wird.

Der Glasübergang ist anwendungstechnisch von Bedeutung. Da es sich bei einem Glas um einen nichtkristallinen, hochviskosen Zustand handelt, bei dem die strukturellen Eigenschaften der Flüssigkeit bzw. LC-Phase, wie z.B. die Abwesenheit von Korngrenzen und die Ordnung erhalten bleiben, sind diese verglasenden Materialien mechanisch stabile, belastbare Festkörper.

Aufgrund der zunehmenden Viskosität beim Verglasungsprozess werden die molekularen Bewegungen so stark verlangsamt, dass keine Kristallisation auftritt. Der Glaszustand entspricht daher einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand.

Eine exakte Beschreibung des Glasübergangs ist derzeit noch nicht gelungen. In der Literatur existieren verschiedene Ansätze, die eine immer stärker werdende Verlangsamung der Molekülbewegungen beschreiben. Als Ursache wird die Abnahme des freien Volumens, [37] das Anwachsen der Korrelation der Bewegungen [38] oder eine zunehmende Kopplung zwischen Relaxationsmoden, die sich gegenseitig verlangsamen, [39] diskutiert.

2.3 Polarisationsmikroskopie

Aufgrund zu geringer Wärmetönung sind nicht alle Phasenübergänge mittels DSC detektierbar. Daher wurde als ergänzende Methode die Polarisationsmikroskopie verwendet.

Diese verbindet zwei Messmethoden miteinander : die Vergrößerung der Mikroskopie und die Strukturanalyse mit polarisiertem Licht (Abbildung A.7).

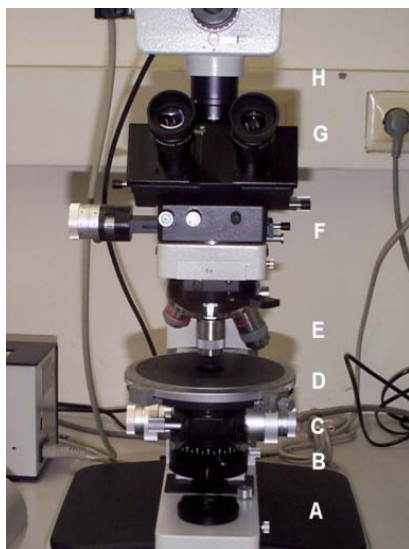
Flüssigkristalle sind aufgrund ihrer Struktur und Ordnung optisch anisotrop und weisen daher

eine Doppelbrechung auf. Die Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Molekülachse sind nicht identisch ($n_{\parallel} \neq n_{\perp}$), wodurch die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes beeinflusst wird.

Durchstrahlt man die flüssigkristalline Phase mit linear polarisiertem Licht und betrachtet dies durch einen zweiten Polarisator, so kann man innerhalb des flüssigkristallinen Temperaturbereiches der Probe die für diese typischen Texturen (s. Kapitel C) erkennen. Diese Texturen lassen Rückschlüsse auf die Art der flüssigkristallinen Phase, aber auch auf die Temperatur des Übergangs zu. Da die isotrope Phase der Proben die Polarisation des Lichtes nicht beeinflusst, erscheint sie bei der Betrachtung durch gekreuzte Polarisatoren schwarz.

Die Probe lässt sich mittels einer Hotstage (Mettler FP 82) bis auf wenige zehntel Grad genau temperieren und die Polarisationsmikroskopie stellt somit eine optische Methode zur Ergänzung der DSC dar. Es werden Phasenübergänge direkt beobachtet und diese Daten komplettieren die aus der DSC erhaltenen. Die Protokollierung des Phasenverhaltens ist für die Interpretation der erhaltenen Phasendiagramme unerlässlich.

Der Aufbau des Polarisationsmikroskops entspricht dem eines normalen Durchlichtmikroskopes und wird an Hand der folgenden Abbildung erläutert :



Unterhalb des Objektisches (D) befindet sich eine handelsübliche Halogenlampe (A). Darüber ist der Polarisator (B) mit einer Winkelskala angebracht. Desweiteren ist eine Irisblende (C) in den Strahlengang zur Einstellung der Helligkeit eingebaut. Oberhalb des Objektisches befindet sich das Linsenrevolvermagazin (E). Für die Aufnahmen wurde eine 100 oder 200 fache Vergrößerung verwendet. Ein zweiter Polarisator (F), dessen Polarisationssebene idealerweise senkrecht zu der des unteren Polarisators eingestellt ist, befindet sich zwischen

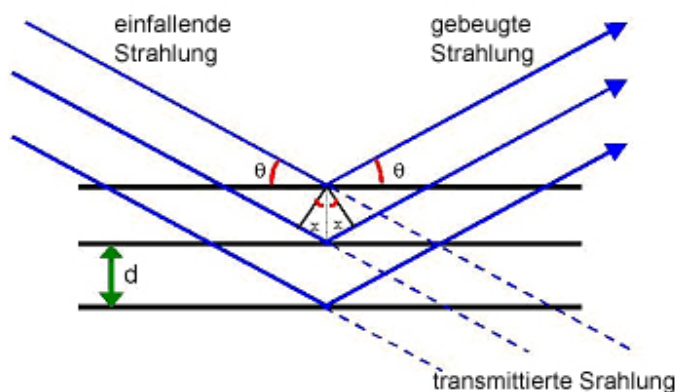
Abbildung A.7 : Polarisationsmikroskop

Okular und Objektiv. Das verwendete Mikroskop besitzt noch ein $\lambda/4$ -Plättchen vor dem Analysator, wodurch farbige Aufnahmen erhalten werden. Oberhalb des Analysators teilt sich

der Strahlengang auf, so dass man das Objekt wahlweise durch das Okular (G) oder mit der an einem Computer angeschlossenen Digitalkamera (H) betrachten bzw. aufnehmen kann.

2.4 Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie (WAXS)

Bei der Strukturaufklärung und der Analyse von Atom- und Molekülabständen spielt die Röntgenbeugung eine wichtige Rolle. Dabei macht man sich zu nutze, dass Röntgenstrahlung (Wellenlängen $\lambda \approx 10^{-8} - 10^{-11}$ nm) an den Atomen einer Substanz, genauer gesagt, an deren Elektronenhülle, gebeugt wird. Das Streuverhalten ist dabei elementabhängig und wird durch den Streufaktor F quantifiziert. Da die Bindungslängen in Molekülen und auch die Abstände von Atomen in Kristallen im gleichen Längenbereich wie die Röntgenstrahlung liegen, kommt es zu winkelabhängigen Interferenzen. So kann jedes Atom als Streuzentrum für Röntgenstrahlung dienen. Je nach Gangunterschied dieser gebeugten Strahlung kann dann konstruktive oder destruktive Interferenz in Abhängigkeit vom Streuwinkel (Abbildung A.8) gemessen werden. Bei konstruktiver Interferenz spricht man in diesem Zusammenhang von einem Reflex. Die sich so ergebenen Reflexe lassen sich quantitativ durch die aus den



Interferenzbedingungen hergeleitete Braggsche Gleichung mathematisch beschreiben.

Konstruktive Interferenz erhält man nur, wenn der Gangunterschied der beiden interferierenden Wellen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Es muss also gelten :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Abbildung A.8 : Elementare Herleitung der Bragg-Gleichung

Mit bekannter Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung kann man nun aus dem Winkel mit Hilfe der oben bekannten Braggschen Beziehung den Abstand der einzelnen Netzebenen berechnen. Die Gitternetzebenen werden durch die Millerschen Indizes (hkl) , die auf die Basisvektoren der Elementarzellen zurückzuführen sind, charakterisiert. Diese Indizes

sind im Falle einer hexagonalen Elementarzelle über folgende Beziehung mit dem Abstand der Gitternetzebenen verknüpft :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Gleichung A-3})$$

d steht für den Netzebenenabstand, h, k und l für die Millerschen Indizes und a und c für die Basisvektoren der hexagonalen Elementarzelle.

Im Falle der LC-Phasen tritt bei einer Nahordnung anstelle einer Fernordnung nur ein breiter Halo anstatt eines scharfen Reflexes auf.

Bei einer dreidimensionalen Ordnung (wie in der Col_{hp}-Phase) treten gemischte (hkl)-Reflexe auf, bei nichtkorrelierter intra- und interkolumnaren Ordnung nur (hk0)- und (00l)-Reflexe.

Die (00l)-Reflexe rühren von der eindimensionalen intrakolumnaren Ordnung her und sind daher asymmetrisch verbreitert. Der Grund dafür liegt darin, dass ein eindimensionales Gitter im reziproken Raum nicht mehr aus Punkten besteht, sondern zu Ebenen führt. Bei einem perfekt geordneten, eindimensionalen Punktgitter würde man ein Sägezahnprofil mit unendlich großer Steigung an der Kleinwinkelflanke erhalten. Diese Idealform wird durch die geometrische Ausdehnung der Diskoten und der begrenzten intrakolumnaren Korrelationslänge verschmiert („Umbrella-Effekt“). [28]

B Modifikation von Struktur und optoelektronischen Eigenschaften durch hydrostatischen Druck

1 Allgemeine Betrachtungen

Kolumnar diskotische Flüssigkristalle (LC) zeigen aufgrund ihrer strukturellen Ordnung eine außergewöhnlich hohe Ladungsträger- und Exzitonenbeweglichkeit entlang der kolumnaren Ausrichtung. Die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch die enge Verteilung der Energieniveaus (density of state; DOS) aufgrund der partiellen elektronischen Überlappung der dicht gepackten Moleküle innerhalb einer Kolumne der diskotischen LC-Phase erklärt werden.

Wie Monte-Carlo-Simulationen und analytische Berechnungen zeigen, erfolgt hierbei der Ladungsträgertransport zwischen den einzelnen Triphenylenkernen durch einen Hopping-Mechanismus. [18,40,41] Es wurden auch quantenmechanische Studien zur Erklärung des Lochtransportes in diskotischen Flüssigkristallen herangezogen. [42] Dabei bewegen sich die Ladungsträger über lokalisierte Zustände fort (Abbildung B.1).

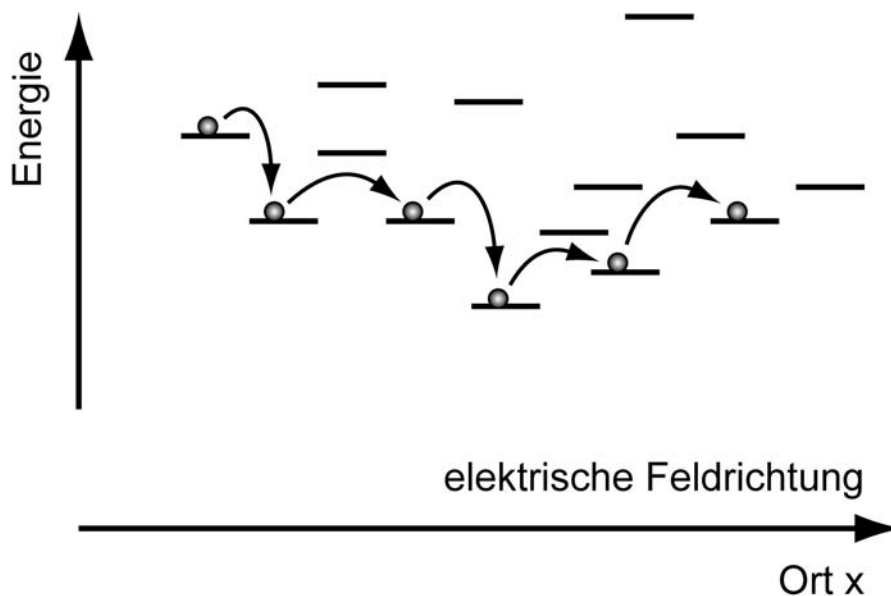


Abbildung B.1 : Schema der Ladungsträgerübertragung zwischen lokalisierten Energiezuständen durch Hopping
(Quelle : Dissertation A. Bayer, Marburg 2003)

Experimentell konnte durch Time-of-Flight-Messungen (TOF) oder zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity PR-TRMC) eine Ladungsträgerbeweglichkeit im Bereich von 10^{-3} - 10^{-1} cm^2/Vs gefunden werden. [43,44, 45,46,47,48,49] Bei PR-TRMC-Messungen werden aus messtechnischen Gründen höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten erhalten, woran der Einfluß struktureller Fluktuationen erkennbar ist.

Dies sind für organische Materialien außergewöhnlich hohe Werte, die mit der hohen strukturellen Ordnung innerhalb der LC-Phase zusammenhängen.

Dem Ladungsträgertransport in den anwendungstechnisch bisher bedeutenderen anorganischen Halbleitermaterialien liegt ein vollkommen anderer Mechanismus zu Grunde. Der Ladungstransport erfolgt hierbei über delokalisierte Zustände in einem Valenz- und einem Leitungsband. So können Ladungsträgerbeweglichkeiten von z.B. GaAs $7500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhalten werden. [50]

In der Literatur gibt es einige Hinweise auf einen Übergang vom Isolator zum Halbleiter bei Porphyrinderivaten mit kolumnar geordneter Flüssigkristallphase durch Anwendung von Druck, d.h. der Druck induziert einen Übergang von lokalisierten Energiezuständen zu einer Art Bandstruktur, wie sie in anorganischen Halbleitern vorkommt. [51]

Aus diesem Grund werden im Folgenden die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Ladungsträgertransportes durch Druckeffekte untersucht, um ein grundlegendes Verständnis zur Beeinflussung des Ladungstransportes in flüssigkristallinen Materialien zu erhalten.

2 Druckinduzierte Änderungen der hexagonalen Gitterparameter

2.1 Einleitung

Eine einfache Möglichkeit die Packungsdichte entlang der Kolumnen und damit die partielle elektronische Überlappung zu erhöhen besteht in der Anwendung von externen, hydrostatischen Drücken. In jedem Fall reduziert der Druck den Abstand zwischen den Triphenylenkernen und erhöht somit die elektronische Überlappung.

Ein Effekt könnte eine Änderung der Gaußschen Verteilungsbreite und damit eine Veränderung der Zustandsdichte der Energieniveaus (DOS) sein. Dadurch sollte die Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Kolumnen zunehmen.

Um die Auswirkungen des statischen Druckes auf die Struktur der im Glaszustand eingefrorenen flüssigkristallinen Phase und den hexagonalen Gitterparametern zu untersuchen, wurden energiedispersive Röntgenmessungen durchgeführt. Da die gestreute Intensität der flüssigkristallinen Substanz bei kleinen Probenmengen äußerst gering ist (die Änderungen der Gitterparameter spielen sich im Sub-Angström-Bereich ab) und damit die Auflösung sehr hoch sein muss, konnten herkömmliche winkeldispersive Röntgenapparate nicht genutzt werden. Daher wurden die druckabhängigen Röntgenmessungen am Ada-PBT (s. Abbildung A.4), dass im Glaszustand in der dreidimensional geordneten Col_{hp} -Phase vorliegt, an der Synchrotronmeßstation F4 im HASYLAB des Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt.

Zusätzlich zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde der Einfluß des Druckes auf die elektrooptischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Substanz wie die Absorption, die Photoleitfähigkeit und die Kennlinie der LEDs untersucht.

2.2 Präparative Durchführung

Als flüssigkristalline Substanz wurde Ada-PBT (Abbildung A.4) ausgewählt, da es mit $T_g = 80^\circ\text{C}$ bei Raumtemperatur im Glaszustand vorliegt und dabei die hochgeordnete hexagonal plastische Phase ausbildet. Die Substanz wurde über T_i erhitzt und danach schnell abgekühlt, um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren. Dann wurde sie in die Probenkammer der Saphirstempelzelle (Abbildung B.2) mit einem Durchmesser der Saphirstempel von 1 mm gegeben. In der Probenkammer befand sich ein dünnes Cu-Blech mit einer 0,8 mm Bohrung als Gasket, damit die Substanz dem Druck nicht nach außen ausweichen konnte. Zusätzlich wurde ein kleiner Rubin in die Stempelzelle zur Bestimmung des Druckes über die drucksensitive Fluoreszenz des Rubins gegeben. Die Saphirstempel wurden durch ein Edelstahlgehäuse gehalten, das für die Röntgenmessungen mit einem Berylliumfenster versehen war. Der Druck wurde durch drei synchronisierte Schrauben, welche die beiden Zellenhälften verbinden, erzeugt. Die Planarität der beiden Saphirstempel zueinander wurde durch optische Beobachtung der Newton-Ringe gewährleistet.

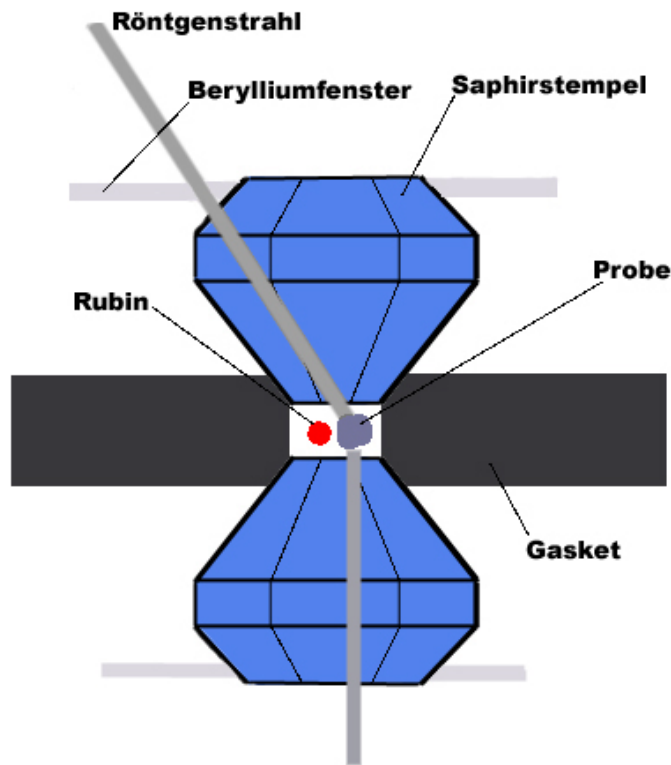


Abbildung B.2 : Schematischer Aufbau einer Saphirdruckzelle

Zur Kalibrierung der energiedispersiven Röntgenmessung wurde der bekannte (100)-Peak des Ada-PBT unter Atmosphärendruck bei 1600 pm genutzt.

Die Nutzung des Saphirstempels anstelle der üblichen Diamantstempelzellen war zudem essentiell für die Absorptionsmessungen unter Druck, da das Absorptionsmaximum des Ada-PBT im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 279 nm liegt und Diamanten im UV-Bereich undurchlässig werden. Saphirstempel sind für Licht bis zu einer Wellenlänge von 250 nm durchlässig.

2.3 Messergebnisse

2.3.1 Energiedispersive Röntgenmessungen

Die energiedispersiven Röntgenmessungen wurden mittels einer Nulldruckmessung an Ada-PBT und Umrechnung der Energien anhand des bekannten (100)-Reflexes bei 1600 pm kalibriert. Die Intensitäten wurden logarithmiert und normiert gegen s aufgetragen, wobei

$$s = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda} = \frac{1}{d} \quad (\text{Gleichung B-1})$$

entspricht.

Aus der Halbwertsbreite der Reflexe mit

$$\Delta s = \frac{\beta(2\Theta) \cos \Theta}{\lambda} \quad (\text{Gleichung B-2})$$

$\beta(2\Theta) \hat{=}$ Linienbreite im Bogenmaß

kann die Kristallitgröße $\langle D \rangle$ zu

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta(2\Theta) \cdot \cos \Theta} \quad (\text{Gleichung B-3})$$

berechnet werden.

Wie die Röntgenuntersuchungen an Ada-PBT bei Drücken zwischen 2-17 kbar zeigen (Abbildung B.3), wird eine Verschiebung sowie eine Veränderung der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe erhalten. Bei höheren Drücken findet eine Umwandlung der unter Normalbedingungen im Glaszustand vorliegenden Col_{hp} -Phase zur weniger geordneten Col_{ho} -Phase statt. Der charakteristische Doppelreflex des intrakolumnaren Abstandes bildet sich bereits bei einem Druck von 2 kbar nicht mehr heraus.

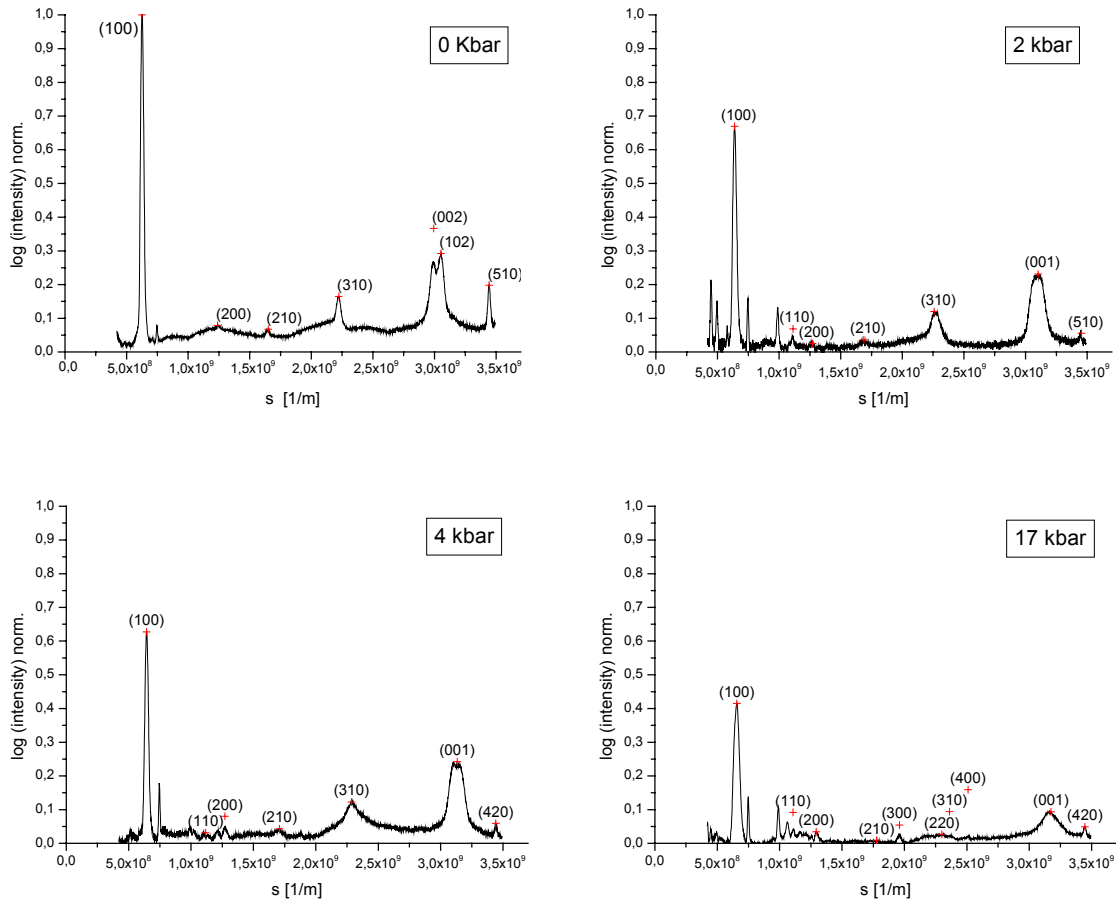


Abbildung B.3 : Energiedispersive Röntgenspektren von Ada-PBT unter Druck von 0-17 kbar

Betrachtet man aber die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes (s. Tabelle B-1), so bleibt diese bis zu einem Druck von 4 kbar annähernd konstant, was für eine Überlagerung des (001)- und (102)-Reflexes spricht. Auch bei einem Druck von 4 kbar liegt noch die höher geordnete Col_{hp} -Phase vor. Der Übergang zur Col_{ho} -Phase vollzieht sich bei höheren Drücken, da sich erst bei 17 kbar die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes charakteristisch verändert.

Reflexe, die sich eindeutig dem hexagonalen Gitter des flüssigkristallinen Ada-PBT zuordnen ließen, sind in der folgenden Tabelle (Tabelle B-1) mit ihrer Halbwertsbreite und der logarithmierten und normierten Intensität aufgeführt. Die Lage der Reflexe ist einmal mit den dazugehörigen s -Werten in $[1/nm]$ und den umgerechneten absoluten Abständen, bezogen auf den (100)-Reflex bei 1600 pm unter Atmosphärendruck, in $[pm]$ angegeben.

(hkl)		(100)	(110)	(200)	(210)	(300)	(220)	(310)	(400)	(001)	(102)	(420)	(510)
0kbar	Peak s [1/nm]	0.625		1.238	1.649			2.223		2.993	3.051		3.444
	Peak d [pm]	1600,0		801,3	603,5			447,2		334,2	327,6		290,6
	berechnet [pm]			799,8	604,6			443,7		334,7	332,9		287,3
	Halbwert [pm]	85		27	11			12		14,3			2,7
	Int.(log norm.)	1,0		0,013	0,02			0,094		0,2			0,15
2kbar	Peak s [1/nm]	0.639	1.112	1.271	1.688			2.259		3.103			3.455
	Peak d [pm]	1565,5	899	791,0	591,9			440,7		322,3			289,97
	berechnet [pm]		903,9	782,8	591,7			434,2		322,3			281,2
	Halbwert [pm]	96	21	33	37			18		14			2,2
	Int.(log norm.)	0,63	0,035	0,02	0,02			0,095		0,2			0,03
4kbar	Peak s [1/nm]	0.643	1.118	1.271	1.708			2.286		3.133		3.442	
	Peak d [pm]	1554,5	908,9	784,0	586,3			437,1		319,9		290,5	
	berechnet [pm]		897,5	777,2	587,5			431,1		322,3		293,7	
	Halbwert [pm]	84	19	14	24			37		13,5		3	
	Int.(log norm.)	0,6	0,016	0,03	0,017			0,1		0,19		0,035	
17kbar	Peak s [1/nm]	0.657	1.118	1.294	1.776	1.959	2.300	2.361	2.510	3.174		3.446	
	Peak d [pm]	1522,3	899,1	773,0	576,6	510,7	438,6	423,7	396,6	315,4		290,5	
	berechnet [pm]		878,9	761,1	575,4	507,4	439,4	422,2	380,6	315,1		287,7	
	Halbwert [pm]	133	19	18	25	10	53	8	17,5			2,25	
	Int.(log norm.)	0,4	0,02	0,03	0,005	0,02	0,025	0,008	0,075			0,025	

Tabelle B-1 : Auswertung der Druck-Röntgenmessungen und Zuordnung der Millerschen Indices

Zusätzlich zu den Reflexen des hexagonalen Gitters sind noch andere Reflexe zu beobachten, die nicht eindeutig zuzuordnen sind. Diese sind in Tabelle B-2 aufgeführt. Da sich die Lage der beiden Peaks bei 1340 pm bzw. 1010 pm nicht mit dem Druck ändert, handelt es sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um Artefakte der Röntgenmessung. Ob es sich bei den anderen Reflexen, die bei höheren Drücken auftauchen, um Artefakte oder um eine Modifikation des hexagonalen Gitters handelt, kann nicht mit hundertprozentiger Sicherheit geklärt werden.

0kbar	Peak s [1/nm]	0,745				
	Peak d [pm]	1339,9				
	Halbwertsbreite [pm]	22				
	Intensität(log norm.)	0,05				
2kbar	Peak s [1/nm]	0,748	0,990			
	Peak d [pm]	1337,5	1010			
	Halbwertsbreite [pm]	26	20			
	Intensität(log norm.)	0,15	0,12			
4kbar	Peak s [1/nm]	0,746	0,991		1,207	
	Peak d [pm]	1342,9	1011		822,4	
	Halbwertsbreite [pm]	24	13		17	
	Intensität(log norm.)	0,16	0,02		0,025	
17kbar	Peak s [1/nm]	0,752	0,989	1,069	1,167	1,256
	Peak d [pm]	1337,8	1010,4	940,1	858,0	796,2
	Halbwertsbreite [pm]	24	18	22	14	
	Intensität(log norm.)	0,13	0,095	0,045	0,013	

Tabelle B-2 : Nicht zuordenbare Reflexe der Druck-Röntgenmessungen

Die aus den (100)-Abstand errechneten Gitterkonstanten (Tabelle B-3) des hexagonalen Gitters mit

$$a_{\text{hex}} = d_{100} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gleichung B-4})$$

ergeben sich zu :

Druck [kbar]	0	2	4	17
a_{hex} [pm]	1847	1808	1795	1758

Tabelle B-3 : Änderung der Gitterkonstanten a_{hex} mit p

Wie unter dem Einfluß eines externen Druckes zu erwarten war, beobachtet man eine Reduzierung der inter- bzw. intramolekularen Abstände (Abbildung B.4 , Abbildung B.5) innerhalb der flüssigkristallinen Phase.

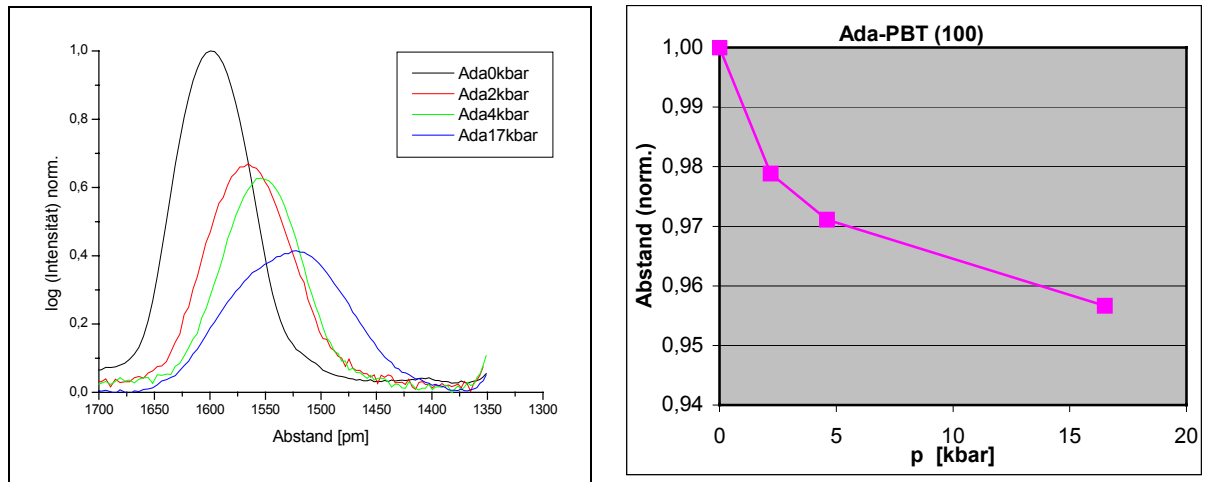


Abbildung B.4: (100)-Reflex von Ada-PBT und die Abnahme des interkolumnaren Abstandes

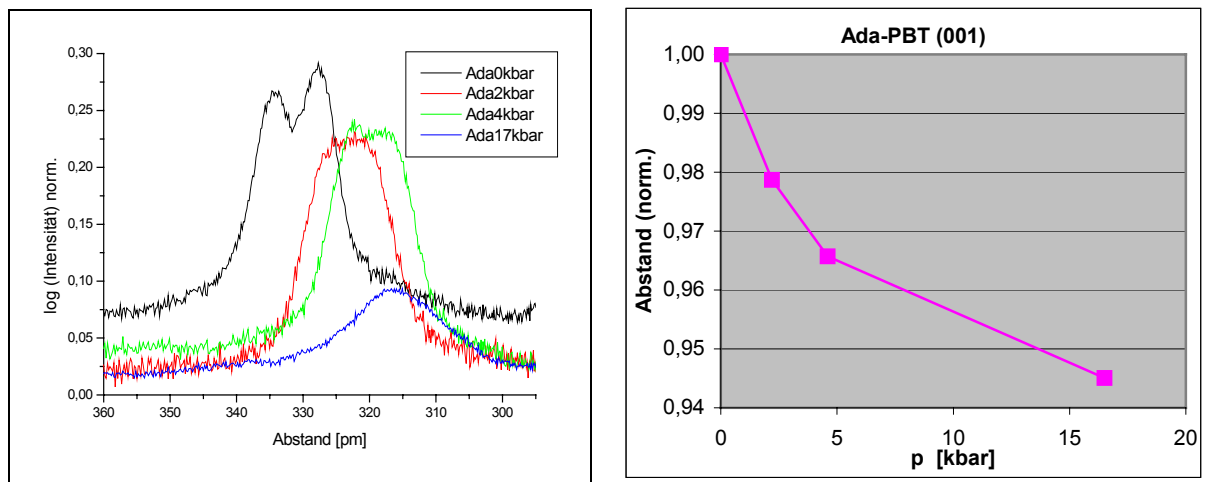


Abbildung B.5: (001)-Reflex von Ada-PBT und die Abnahme des intrakolumnaren Abstandes

Die genaue Lage und Halbwertsbreiten der Reflexe können aus Tabelle B–1 entnommen werden.

Neueste Berechnungen anhand der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen, dass das Ladungstransferintegral, welches näherungsweise quadratisch mit der Ladungsträgerbeweglichkeit zusammenhängt, annähernd exponentiell mit Abnahme des intrakolumnaren Abstandes zunimmt. [52] Dabei zeigt sich erst bei einer Änderung des intrakolumnaren Abstandes um $\Delta d > 15\%$ ein nennenswertes Ansteigen des Ladungstransferintegrals. Die Röntgenmessungen zeigen eine effektive Verringerung des intrakolumnaren Abstandes von $\sim 5\%$ (Abbildung B.5, rechts). Daher ist kein überdurchschnittlicher Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit unter Druckeinfluß zu erwarten.

Aus der Änderung des inter- bzw. intrakolumnaren Abstandes kann der lineare Kompressibilitätskoeffizient κ nach Gleichung B-5 berechnet werden.

$$\kappa = -\frac{1}{d_0} \frac{\Delta d}{\Delta p} \quad (\text{Gleichung B-5})$$

Für den linearen Kompressibilitätskoeffizient in (001)-Richtung ergibt sich ein Wert von $\kappa = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ und in (100)-Richtung von $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. Diese Werte sind mit denen aus der Literatur bekannten Kompressibilitäten konventioneller organischen Materialien wie z.B. Benzol $\kappa = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ vergleichbar. [53]

Bezogen auf $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung würde der Shift des (100)-Reflexes bei 17 kbar $\Delta 2\theta = 0,28^\circ$ und die Änderung der Halbwertsbreite $\Delta 2\theta = 0,14^\circ$ betragen.

Aus den Halbwertsbreiten kann nach Gleichung B-3 eine Kristallitgrößenänderung von 30 nm bei 0 kbar auf 18 nm bei 17 kbar berechnet werden.

2.3.2 Absorptionsmessungen

Wie die energiedispersiven Röntgenmessungen gezeigt haben, ändern sich die inter- bzw. intrakolumnaren Abstände unter dem Einfluß des externen Druckes.

Würde infolge dieser Veränderungen ein Übergang vom Isolator zum Halbleiter stattfinden, so müsste die Absorption in Richtung des sichtbaren Spektralbereiches verschoben und ein starker bathochromer Shift von einigen 10nm gefunden werden. Daher wurde die Absorption des Ada-PBT (Abbildung B.6) in einer Saphirstempelzelle bei verschiedenen Drücken bestimmt.

Aufgrund der beobachteten Reduzierung des Ordnungsgrades (Kristallitgröße) und der Ausbildung einer neuen flüssigkristallinen Phase durch die Auswirkung des Druckes könnten sich aber gegensätzliche Effekte bei der Reduktion des molekularen Abstandes und damit bei den optischen Eigenschaften zeigen.

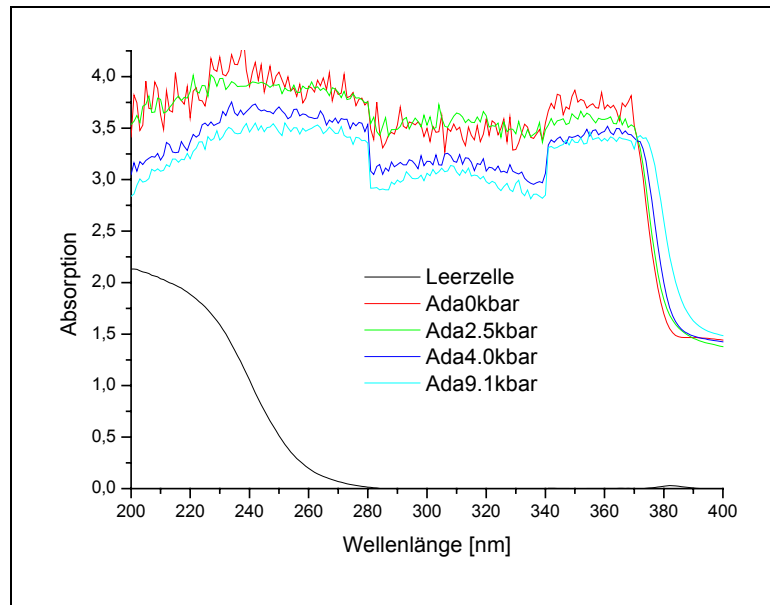


Abbildung B.6: Absorptionsspektrum von Ada-PBT in einer Saphirdruckzelle

Wie man in der obigen Abbildung B.6 erkennen kann, zeigt die Absorptionskante des Ada-PBT nur eine schwache Rotverschiebung von 6 nm. Diese geringe Verschiebung der Absorptionskante bei Drücken bis zu 9 kbar zeigt, dass keine dramatischen Veränderungen der elektronischen Überlappung innerhalb der Kolumnen der LC-Phase stattfinden.

3 Druckabhängigkeit des Photostroms

3.1 Einleitung

Aufgrund ihrer hohen strukturellen Ordnung und der Möglichkeit, diese ohne den Ladungstransport störende Korngrenzen im Glaszustand einzufrieren, eignen sich flüssigkristalline Phasen als Ladungsträgerschichten zur Photoleitung. Als Photoleitfähigkeit bezeichnet man dabei die Eigenschaft einer Substanz, unter Bestrahlung mit Licht elektrisch leitend zu werden. Durch Absorption von Lichtquanten gehen einige Moleküle unter Bildung sogenannter Exzitonen (Ladungsträgerpärchen) in den angeregten Zustand über. Diese Ladungs-

trägerpärchen können im elektrischen Feld getrennt werden, so dass ein Molekül mit überschüssigem Elektron im LUMO und eines mit fehlendem Elektron im HOMO entsteht. Durch Elektronenübertragung von Molekül zu Molekül kann nun ein Strom fließen. Werden die Ladungsträger von HOMO zu HOMO übertragen, spricht man von Lochleitung und zwischen LUMO und LUMO von Elektronenleitung.

In den letzten Jahren ist in der Literatur ein stetig steigendes Interesse an π -konjugierten, organischen Verbindungen als Materialien für photovoltaische Anwendungen mit p- und n-leitenden Schichten zu beobachten. [54,55,56,57]

Da die Effizienz dieser organischen Solarzellen direkt mit der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Schichten korreliert ist, haben Triphenylene und andere flüssigkristalline Materialien aufgrund ihrer Selbstorganisation Vorteile. Die meisten der in der Literatur untersuchten Triphenylene besitzen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit für Löcher. Für die Entwicklung von photovoltaischen Zellen werden bereits auch Triphenylderivate mit n-leitenden Eigenschaften synthetisiert. [58,59] Im Vergleich zu anorganischen Solarzellen sind aber noch einige Schwierigkeiten zu überwinden. [60]

Um ein grundlegendes Verständnis für die Ladungsgeneration in den flüssigkristallinen Materialien zu erhalten, wurden Photostrommessungen ohne externen Druck durchgeführt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Triphenylderivate besitzen durch ihre elektronenreichen Substituenten eine sehr hohe Elektronendichte, sind daher leicht oxidierbar und damit hervorragend als Lochleiter geeignet. Die cylovoltametrisch ermittelte Bandlücke des HOMO / LUMO-Übergangs beträgt bei adamantanoylsubstituierten Triphenylen im Vakuum $E_g = 3,48$ eV. Das erhaltene Halbstufenpotential gegen Ferrocen beträgt $E_{1/2} = 0,56$ V. [61]

3.2 Präparative Durchführung

3.2.1 Druckapparatur

Für die Photoleitungsmessungen musste eigens eine Druckapparatur (Abbildung B.7) konstruiert werden. Dazu wurde ein hydraulischer Druckzylinder, an dem ein Manometer angeschlossen wurde, mit einem Stempel aus Stahl bzw. einem Saphirstempel, der mit einer

elektrisch leitenden Aluminiumschicht bedampft wurde, ausgestattet. Um höhere Drücke im kbar-Bereich zu erhalten, hatten die Stempel eine Fläche von $0,554 \text{ mm}^2$ (Stahlspitze) bzw. $1,911 \text{ mm}^2$ (Saphirspitze). Da die Stempel gleichzeitig auch als Gegenelektrode bei den Messungen des Photostroms fungierten, mussten sie elektrisch leitend sein.

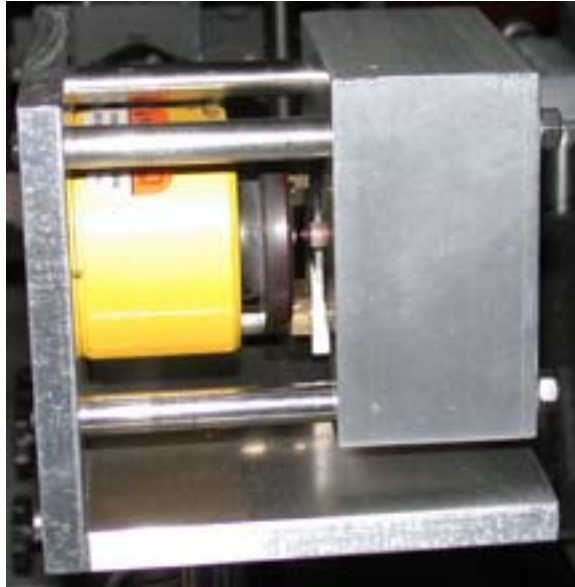


Abbildung B.7 : Druckapparatur Photoleitung

3.2.2 Messaufbau

Die Photostrommessungen (s. Abbildung B.8) wurden in einer Hydraulikdruckzelle mit einer Kombination aus Monochromator und Xenon-Bogenlampe (150 W, Acton Research Corporation ARC) als Lichtquelle durchgeführt. Der Photostrom wurde mittels Lock-In-Amplifier (Stanford Research Systems SRS, Modell SR 850 DSP), der als Referenz an einen Chopper (SRS, Modell SR 540) mit üblicherweise 30-40 Hz angeschlossen war, aufgezeichnet.

Ein Vorteil der Lock-In Technik ist die automatische Eliminierung des Dunkelstroms vom gemessenen Signal. Mit Hilfe dieser Technik können Photoströme bis zu 10^{-13} A aufgezeichnet werden.

Die Intensität der XBO-Lampe wurde mit einem geeichten Messgerät von UDT Instruments (Optometer S380) bestimmt.

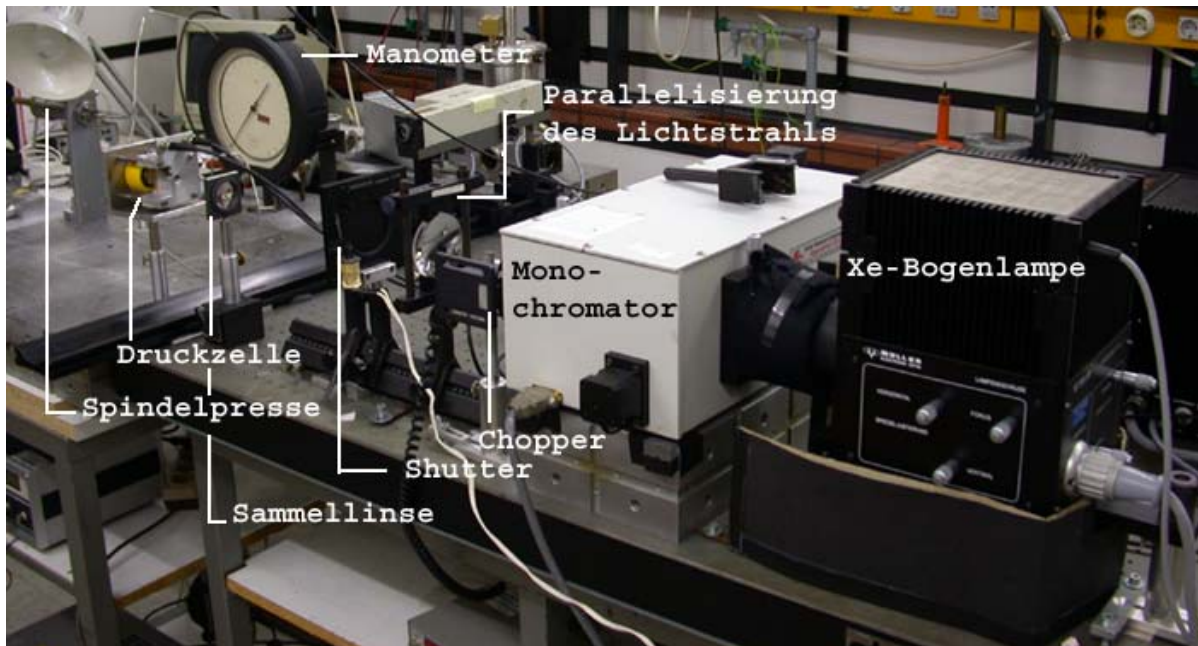


Abbildung B.8 : Experimenteller Aufbau Photoleitung

Für die Kennlinienmessungen wurde eine Vakuumkammer, an der eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer/Balzer TSH 055) angeschlossen war und eine Source Measurement Unit (SMU Keithley 236) genutzt.

3.2.3 Berechnung der Quantenausbeute der Ladungsträgergeneration

Die Quantenausbeute wurde unter Berücksichtigung der Intensität der Xe-Bogenlampe und der Absorption bzw. Reflektion an den Grenzschichten der Glassubstrate, der Aluminiumelektrode und des aktiven Mediums berechnet.

Die Quantenausbeute ist als generierte Ladungsträger pro absorbierte Photonen definiert.

$$\Phi = \frac{N_{gl}}{N_{absPh}} \quad (\text{Gleichung B-6})$$

Die Zahl der generierten Ladungsträger kann aus dem gemessenen Photostrom $I_{ph} = N_{gl} \cdot e$ berechnet werden. Die Anzahl der absorbierten Photonen berechnet sich aus der Intensitätsverteilung der XBO-Lampe und der Absorption des aktiven Materials.

$$N_{absPh} = n(\text{Lampenphotonen}) \cdot n_{abs} = \frac{P_{Lampe}}{h\nu} \cdot n_{abs} \quad (\text{Gleichung B-7})$$

Daraus lässt sich die Quantenausbeute wie folgt berechnen :

$$\Phi_{ph} = \frac{I_{ph}}{N_{absPh} \cdot e} = \frac{I_{ph} \cdot h\nu}{P_{Lampe} \cdot n_{abs} \cdot e} \quad (\text{Gleichung B-8})$$

Um die exakte Quantenausbeute zu berechnen, sollte man entscheiden, ob es sich um eine intrinsische Volumenionisation im gesamten aktiven Material oder einer extrinsischen Oberflächengenerierung an dem Elektrodenmaterial handelt. Die Beschreibung des intrinsischen Falles ist mit einem von Onsager aufgestellten Modell [62,63] möglich, welches von Noolandi und Hong [64] zur Beschreibung einer extrinsischen Ladungsgeneration ausgedehnt wurde.

Im intrinsischen Fall kann die Quantenausbeute durch Division der generierten Elektronen durch die Anzahl der gesamten absorbierten Photonen des aktiven Materials errechnet werden.

Im Falle einer Oberflächengenerierung wird auf die Anzahl der absorbierten Photonen in einer dünnen Oberflächenschicht mit der Dicke L an der Elektroden-Film-Grenzfläche, d.h. $I_0 \cdot \alpha \cdot L$, normiert, wobei $\alpha = 2,303 \cdot OD/L$ dem Absorptionskoeffizienten des Materials bei einer Filmdicke L entspricht.

3.2.4 Probenpräparation

Für die Messungen des Photostroms bzw. die Aufnahme der Kennlinien wurden die Proben zuerst auf Indium-Zinnoxid- oder mit aufgedampften Aluminium-beschichtetem Glas aus einer 2 prozentigen Chloroformlösung aufgeschleudert. Die so hergestellten Filme besaßen eine Filmdicke von üblicherweise 100 nm. Danach wurde als zweite Elektrode eine 15-20 nm semitransparente Schicht aus Aluminium aufgedampft, so dass sich die in Abbildung B.9 gezeigte Geometrie ergab.

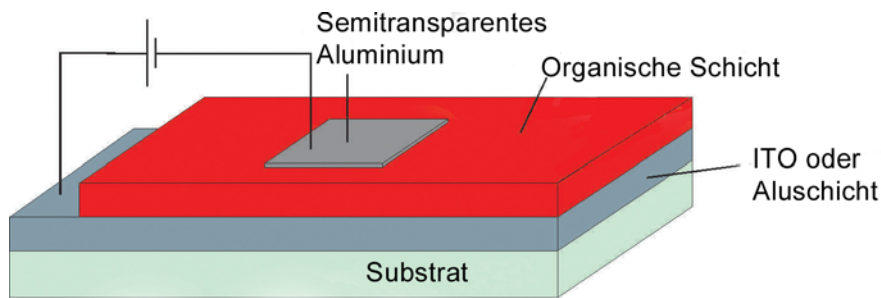


Abbildung B.9 : Schematischer Aufbau einer organischen Solarzelle

Erste Messungen des Photostromes an den so präparierten Proben ergaben kein stabiles Messsignal. Die Photoströme lagen in der Größenordnung von 10^{-11} - 10^{-12} A. Dunkelstrommessungen ergaben einen Strom im μA -Bereich. Dies deutet auf eine inhomogene Oberfläche der aufgeschleuderten Filme hin. Zudem liegen bei den so präparierten Filmen die Kolonnen der flüssigkristallinen Substanz Ada-PBT parallel zur Substratoberfläche. Da das Hopping der Ladungsträger entlang der Kolonnen geschieht, ist eine homeotrope (senkrecht zur Substratoberfläche) Orientierung der Kolonnen erwünscht. Die Kolonnen können durch Tempern des Ada-PBT knapp unterhalb der Klärtemperatur von $T_i = 186^\circ\text{C}$ homeotrop orientiert werden. Dies geschieht jedoch nur unter Dewetting der Substanz, d.h. das Substrat ist nicht mehr mit einem geschlossenen Film bedeckt. Daher wurden aus Gründen der Homogenität und der Ausrichtung der Kolonnen auf der Substratoberfläche die Filme durch Aufdampfen der organischen Substanz präpariert. Die Aufdampfrate lag bei $10 \frac{\text{nm}}{\text{h}}$. Mit der Bedampfung des Substrats wurde bis zu einer konstant bleibenden Aufdampfrate gewartet. Die so erhaltenen organischen Schichten hatten eine Dicke von 100 nm. Danach erfolgte die Aufdampfung von 15-20 nm semitransparenter Aluminiumelektroden mit einem Durchmesser von $\varnothing = 3 \text{ mm}$, so dass die Proben das in Abbildung B.10 gezeigte Aussehen hatten :

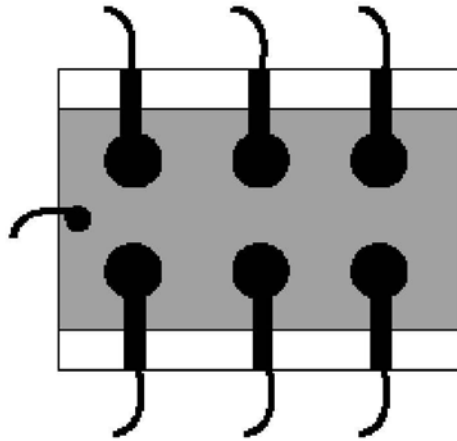


Abbildung B.10 : Aufsicht auf eine Solarzelle

Röntgenmessungen der so erhaltenen Ada-PBT-Schichten ergaben, dass die Kolumnen in den Filmen keinerlei Orientierung besitzen. Die Kolumnen sind regellos in alle Richtungen orientiert. Außerdem wurden 100 nm Proben mit einem Charge-Transfer-Komplex aus Ada-PBT und Trinitroflurenon (TNF) mit getrennt voneinander einstellbaren Aufdampfzeiten der beiden Komponenten präpariert, so dass sich ein Verhältnis von Ada-PBT zu TNF von 9:1 ergab. Um die Quantenausbeuten berechnen zu können, wurden Absorptionsspektren (Abbildung B.11) von Ada-PBT und dem Charge-Transfer-Komplex von Ada-PBT / TNF (Verhältnis 9:1) bei Filmdicken von 100 nm aufgenommen.

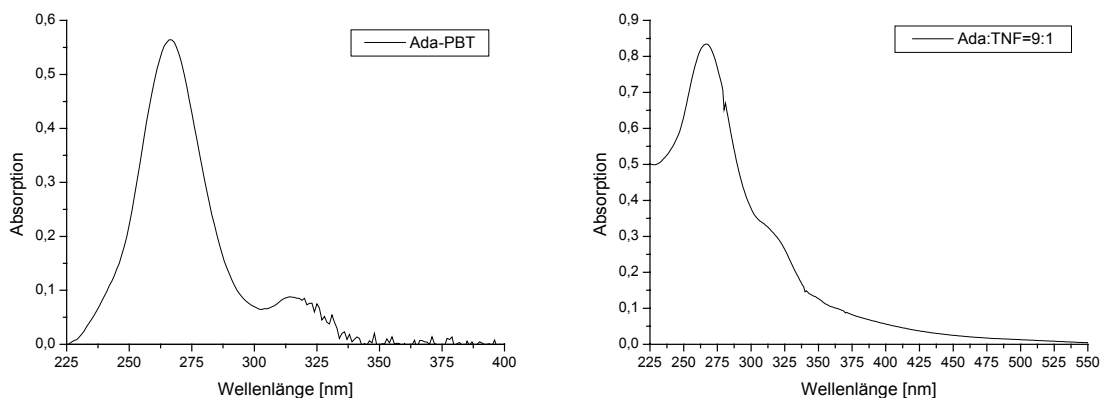


Abbildung B.11 : Absorptionsspektren von Ada-PBT und Ada-PBT / TNF im Verhältnis 9:1

Wie man in Abbildung B.11 erkennen kann, liegt das absolute Maximum der Absorption im reinen Ada-PBT und in dem Charge-Transfer-Komplex jeweils bei 267 nm. Jedoch verändert

sich die Schulter zum langwelligeren Bereich hin stark. Der Charge-Transfer-Komplex absorbiert bis in einen Bereich von 500 nm.

3.3 Messungen ohne Druck

Es wurden die Photoströme einer aufgedampften Ada-PBT-Schicht zwischen 225-450 nm bei steigenden Spannungen gemessen und auf die Intensität der XBO-Lampe normiert. Raumladungseffekte können ausgeschlossen werden, da eine Richtungsänderung des Wellenlängenscans keinen Einfluss auf Größe und Verlauf des Photostromes hatte. [65]

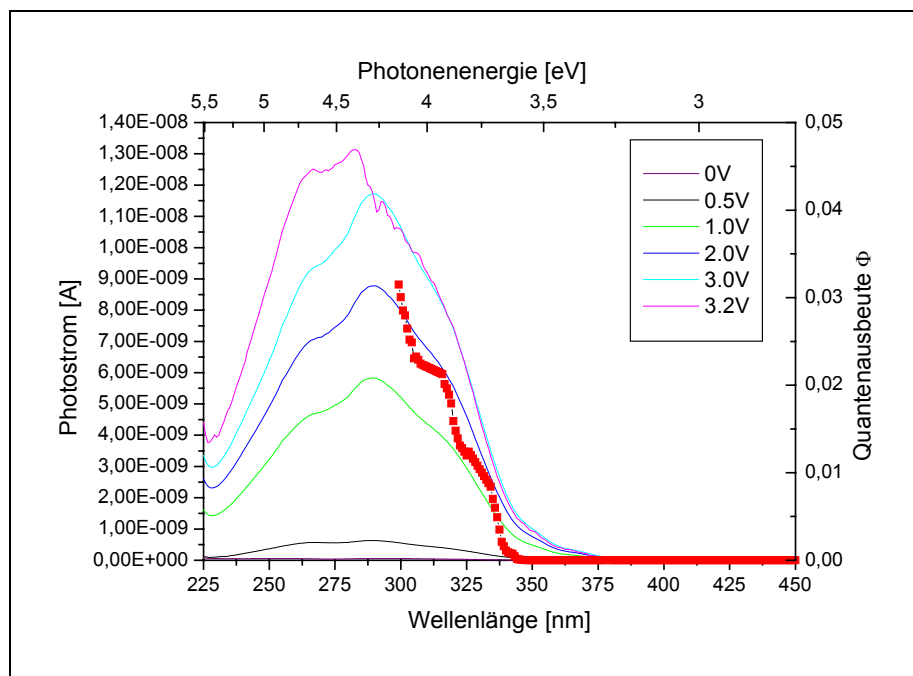


Abbildung B.12 : Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute ($l=2\text{nm}$) von 100nm Ada-PBT mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Anode geschaltet

Wie man in Abbildung B.12 erkennt, verläuft das Aktionsspektrum symbatisch zur Absorption der Substanz (Abbildung B.11). Es werden stabile Photoströme bis $0,17 \text{ mA/cm}^2$ beobachtet. Da sich bei den gemessenen Photoströmen Umpolungseffekte ergaben (vgl. Abbildung B.12 und Abbildung B.13), ist davon auszugehen, dass eine extrinsische Oberflächengenerierung der Ladungsträger vorliegt.

Ein charakteristisches Merkmal von molekularen Halbleitern ist eine energetisch höher liegende Bandlücke als die Absorptionskante. [66] Daher können Exzitonen nur durch Zuführung von zusätzlicher Energie in ein frei bewegliches Elektron und Loch dissoziieren. Erreicht das angeregte Exziton jedoch die Grenzfläche zur Elektrode und liegen die Energieniveaus der Elektrode weit genug innerhalb der Bandlücke, so kann es eine Ladung an die Elektrode abgeben und die zurückbleibende Ladung in dem organischen Halbleiter zum Photostrom beitragen. [67,68]

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Bestrahlung durch eine semitransparente Elektrode die Photoleitfähigkeit meist mit der Absorptionskante des Materials zusammenfällt, da die zu der Elektrodengrenzfläche diffundierten Ladungsträgerpärchen energetisch eine Dissoziation durch Abgabe einer Ladung (Loch oder Elektron) an ein Akzeptorniveau der Elektrode bevorzugen. [69,70] Daher wurde die Quantenausbeute, wie auf S. 27 für den extrinsischen Fall beschrieben, berechnet. Als Prämisse wurde angenommen, dass die Absorption innerhalb einer 2 nm Grenzflächenschicht zum Photostrom beiträgt. Als Beispiel ist in Abbildung B.12 die Quantenausbeute bei einer äußeren angelegten Spannung von 2 V gezeigt. Aus messtechnischen Gründen konnte die Quantenausbeute nur bei $\lambda > 300$ nm bestimmt werden. Da aber den Exzitonen bei kleineren Wellenlängen mehr Energie zugefügt wird, muß die Quantenausbeute weiterhin ansteigen.

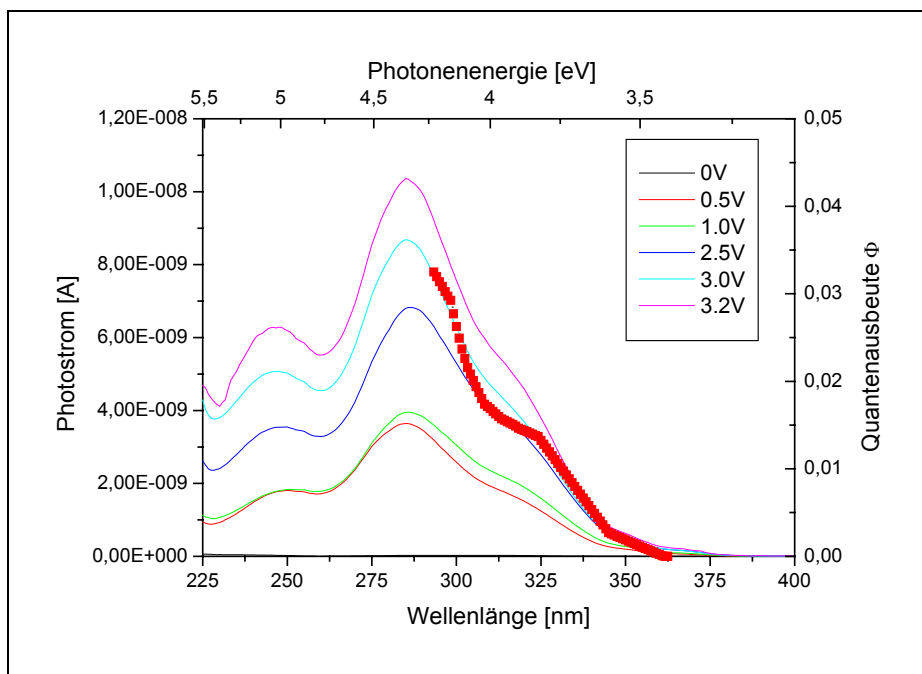


Abbildung B.13 : Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute ($l=2\text{nm}$) von 100nm Ada-PBT mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Kathode geschaltet

Wird die bestrahlte Aluminiumelektrode als Kathode geschaltet, so ergibt sich ein antibatischer Verlauf des Aktionsspektrums (Abbildung B.13). Wie man anhand des Photostromverlaufs sieht, fällt das Minimum bei 267 nm mit dem Absorptionsmaximum von Ada-PBT zusammen. Bei dieser Polung der Elektroden liegt die für eine extrinsische Ladungsgeneration berechnete Quantenausbeute bei -3,2 V etwa in der gleichen Größenordnung wie bei +2 V. Die Stufe der Quantenausbeute bei ~325 nm deckt sich mit dem zweiten Maximum im Absorptionsspektrum des Ada-PBT.

Der Verlauf der beiden Aktionsdiagramme deutet auf eine Anodengeneration der Ladungsträger hin. Da die gemessenen Photoströme bei der Bestrahlung der Anode um 35 % größer und Ada-PBT aufgrund seiner Elektronendichte leicht zu oxidieren ist, muss eine Lochinjektion an der Anode vorliegen. Das heißt, das angeregte Exziton gibt ein Elektron an die Anode ab und in der organischen Schicht bleibt ein freibewegliches Loch, das dem anziehenden Bildpotential des Zwillings innerhalb der Elektrode leicht entkommen und so zur Photoleitfähigkeit beitragen kann, zurück. Dies ist bereits auch bei anderen organischen, selbststrukturierenden Materialien, wie z.B. Porphyrinderivaten, beobachtet worden. [71] Ist die bestrahlte Elektrode als Kathode geschaltet, so trägt nur noch das Licht, das bis zur Anode durchdringt, zur Ladungsgeneration bei. Im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 267$ nm beträgt die Eindringtiefe des Lichtes nur noch 78 nm. Das bedeutet, dass das einfallende Licht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums nicht zur Ladungsträgergeneration beiträgt, da die erzeugten Exzitonen eine zu große Diffusionsstrecke zur Elektrode zurücklegen müssen und zuvor durch Rekombination, Fallen (sog. Traps) etc. für den Photostrom verloren gehen. Daher beobachtet man bei Kathodenschaltung der bestrahlten Elektrode einen antibatischen Verlauf; ein Minimum des Photostromes bei dieser Wellenlänge.

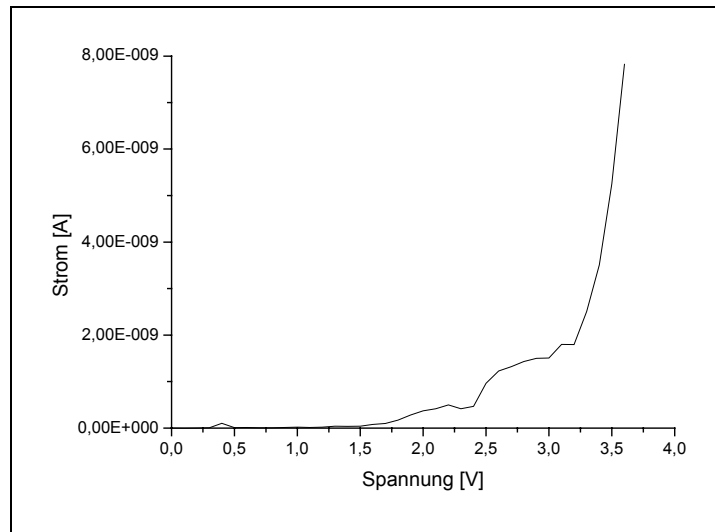


Abbildung B.14 : Kennlinie Ada-PBT 100nm-Schicht
mit Alu-Alu-Elektroden

Die Kennlinienmessung (Abbildung B.14) des Ada-PBT ergibt eine Einsatzspannung von $\sim 3,1$ V.

Um die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms zu überprüfen, wurde die Intensität der XBO-Lampe durch ein als ND-Filter fungierendes Quarzplättchen abgeschwächt. Wird die Absorption des Quarzplättchen berücksichtigt (Abbildung B.15, rechts), so erhält man einen annähernd kongruenten Verlauf des Photostromes.

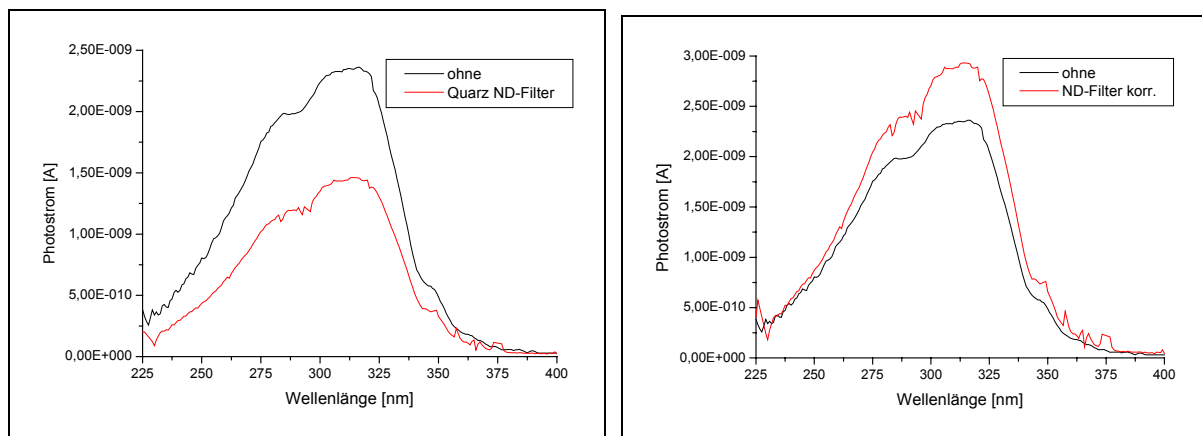


Abbildung B.15 : Intensitätsabhängige Photostrommessung einer Ada-PBT-Schicht ohne
und mit Berücksichtigung der Lampenintensität

Die Wahrscheinlichkeit einer linearen Abhängigkeit des Photostromes von der Lampenintensität ist somit sehr groß. Daher können bimolekulare Ladungsträgerrekombinationen und Raumladungseffekte ausgeschlossen werden. [65]

Zusätzlich zu dem reinen diskotischen Flüssigkristall wurde auch ein Charge-Transfer-Komplex aus Ada-PBT und Trinitrofluorenon (TNF) untersucht. Wie in Abbildung B.11 zu sehen ist, wird die Absorptionskante in den längerwelligen Spektralbereich verschoben, allerdings bleibt das Absorptionsmaximum gegenüber dem reinen Ada-PBT gleich. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem starken Elektronendonator Ada-PBT und dem starken Elektronenakzeptor TNF ist ein volumengenerierter Ladungsträgertransport zu erwarten, da ein angeregtes Exziton ein Elektron an ein TNF-Molekül abgibt.

Wie aber in Abbildung B.16 und Abbildung B.17 zu sehen ist, ergeben sich Umpolungseffekte. Würde ein rein volumengenerierter Ladungsträgertransport stattfinden, dürften keine Umpolungseffekte auftreten. Anscheinend überlagern sich bei einem Verhältnis von 9:1 der Charge-Transfer-Komponenten mehrere Effekte. Um extrinsische von intrinsischen Effekten der Ladungsträgergeneration zu separieren, könnte die Anode z.B. mit einer Siliziumoxid-Schicht überzogen werden. [72]

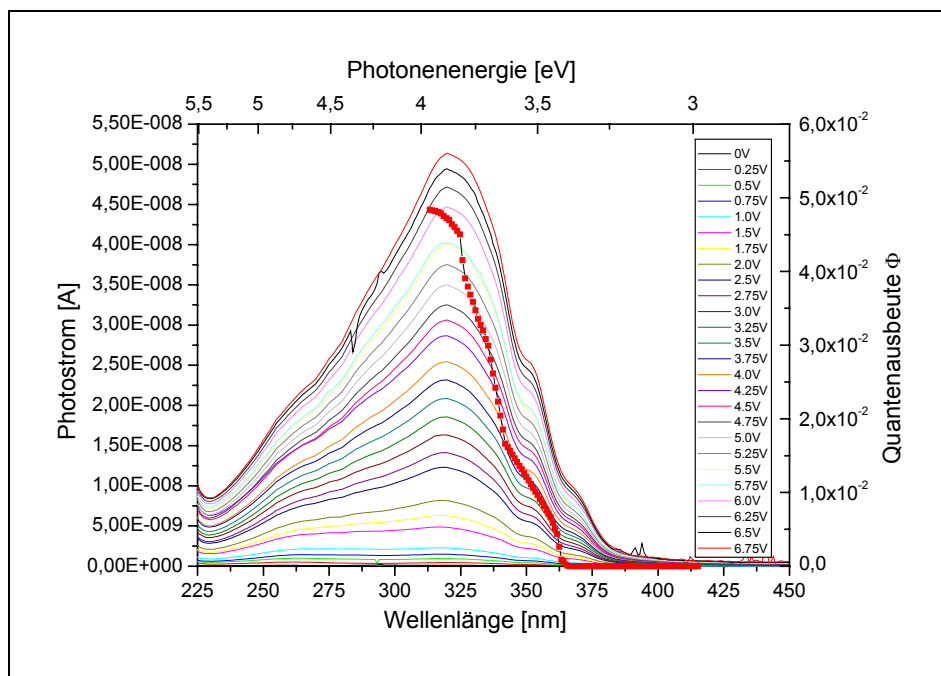


Abbildung B.16: Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute von 100nm Ada-PBT / TNF im Verhältnis 9:1 mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Anode geschaltet

In Abbildung B.16 ist der Photostrom des Charge-Transfer-Komplexes von Ada-PBT / TNF im Verhältnis 9:1 bei einer angelegten Spannung von 0-6,75 V gezeigt. Die bestrahlte Aluminiumelektrode ist als Anode geschaltet. Es ergibt sich ein symbatischer Verlauf des Photostromes. Die gezeigte Quantenausbeute ist für einen volumengenerierten Ladungstransport bei 6,5 V berechnet worden. Es werden stabile Photoströme bis $0,7 \text{ mA/cm}^2$ beobachtet.

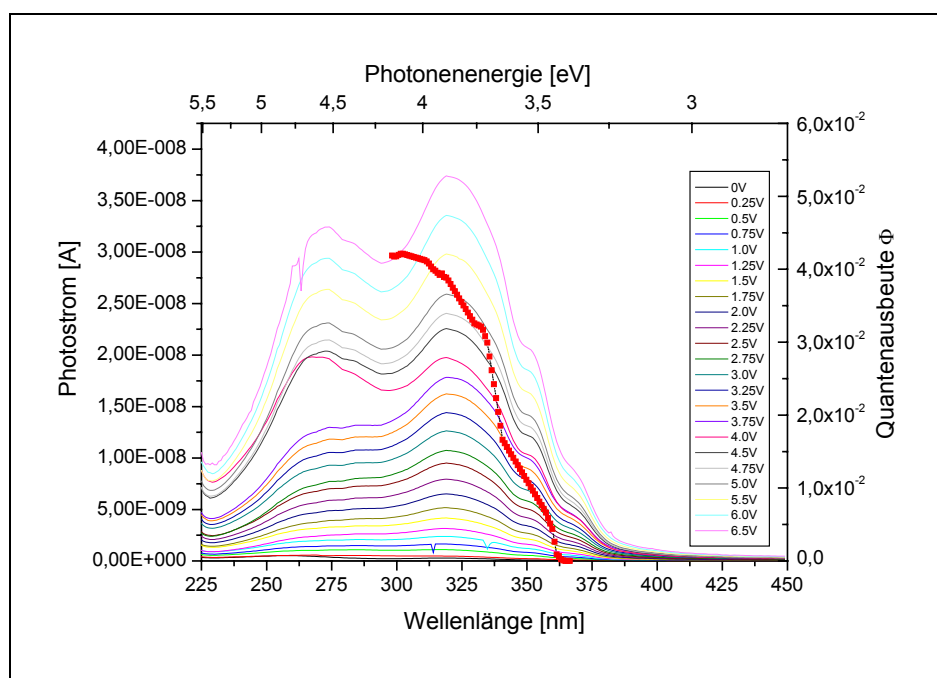


Abbildung B.17 : Aktionsdiagramm mit Quantenausbeute von 100nm Ada-PBT / TNF im Verhältnis 9:1 mit Alu-Alu-Elektroden; bestrahlte Elektrode als Kathode geschaltet

In Abbildung B.17 ist der Photostrom des Charge-Transfer-Komplexes von Ada-PBT / TNF im Verhältnis 9:1 bei einer angelegten Spannung von 0 bis -6,5 V gezeigt. Die bestrahlte Aluminiumelektrode ist als Kathode geschaltet. Es ergibt sich ebenfalls ein symbatischer Verlauf des Photostromes. Das sich ergebende Minimum hängt möglicherweise mit Raumladungseffekten bei geringer Eindringtiefe des Lichtes zusammen, denn ein wesentlicher Beitrag zur Ladungsgeneration muß die Übertragung des angeregten Elektrons des Ada-PBT in das LUMO des TNF-Moleküls sein. Die gezeigte Quantenausbeute ist für einen volumengenerierten Ladungstransport bei -6,5 V berechnet worden.

3.4 Messungen mit Druck

Die Messungen des Photostromes unter einem hydrostatischen Druck wurden mit dem unter 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Messaufbau durchgeführt. Die Bestrahlung der Probe erfolgte durch den mit einer semitransparenten Aluminiumschicht beschichteten Saphirstempel. Als Gegenelektrode diente ein ITO beschichtetes Glassubstrat.

Ein Problem stellte bei den Photostrommessungen unter Druck die Homogenität der Schicht des photoaktiven Materials da. Da die aufgedampften Ada-PBT-Schichten zwar homogen, aber um hohe Drücke erreichen zu können eine zu geringe Filmdicke besaßen, mussten die Filme durch ein anderes Verfahren präpariert werden. Um größere Schichtdicken zu erhalten wurden die Filme durch Dropcasting aus achtprozentigen Chloroformlösungen hergestellt. So erhielt man eine homogene Schicht mit einer Dicke von 300 nm Ada-PBT.

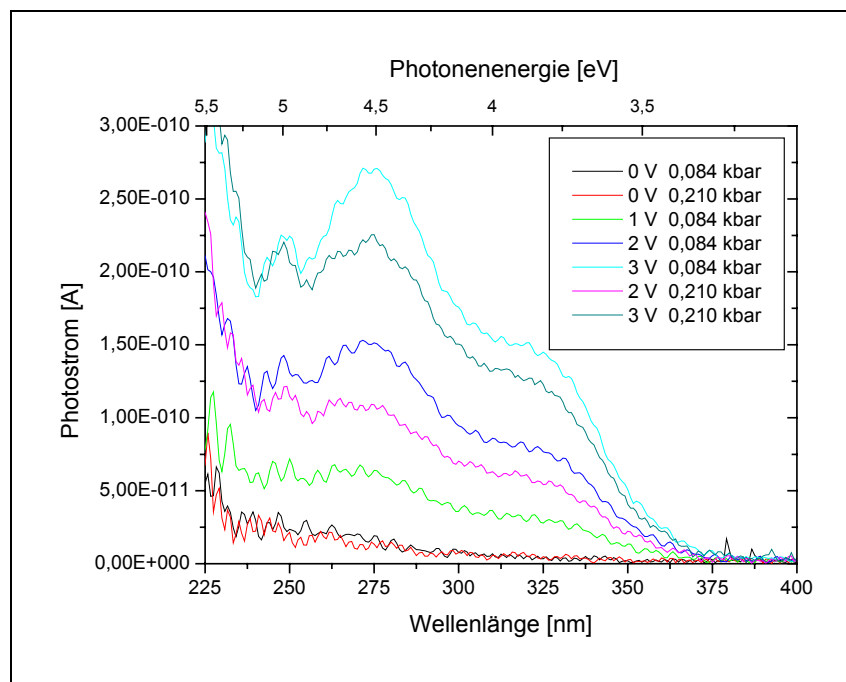


Abbildung B.18 : Photostrom bis zu einem Druck von 0,21 kbar an einer 300 nm Ada-PBT-Schicht

Abbildung B.18 zeigt, dass bei Drücken bis zu 0,21 kbar Photoströme bis 0,3 nA erhalten werden konnten. Auffällig ist die Reduzierung des gemessenen Stromes mit höher werdendem Druck. Dieser Effekt kann nicht eindeutig geklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre bei einem vorliegenden volumengenerierten Ladungstransport die kleiner

werdende optische Dichte mit abnehmender Schichtdicke oder der Effekt ist messtechnisch begründet. Wie die Messungen zeigen, ist ein Übergang zum Halbleiter bei höheren Drücken sehr unwahrscheinlich. Bei einem Druck von 0,21 kbar konnte die in Abbildung B.19 links gezeigte Kennlinie gemessen werden.

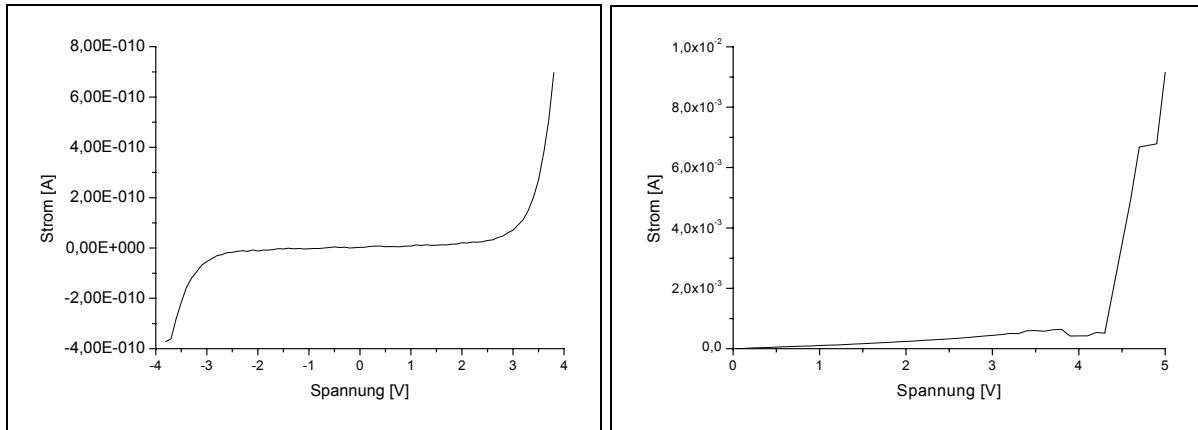


Abbildung B.19 : Kennlinie der 300 nm Ada-PBT-Schicht bei 0,21 kbar und bei 0,25 kbar

Wurde der Druck auf 0,25 kbar gesteigert (Abbildung B.19, rechts), erhöhte sich der gemessene Strom der Kennlinie von 0-5 V auf 10^{-3} A, was einer Reduzierung des Widerstandes um sieben Zehnerpotenzen entspricht. Der steile Anstieg der Kennlinie bei $\sim 4,3$ V ist allerdings nur mit einem ITO-Kontakt des Saphirstempels zu erklären. Allerdings würde man einen linearen Anstieg der Strom-Spannungskurve bei einem ITO-Kontakt erwarten. Schaut man sich die Druckstelle des Saphirstempels unter einem Polarisationsmikroskop genauer an, erkennt man nur eine geschlossene Schicht des photoaktiven Materials. Die Abbruchkante des Stempels im Material ist in Abbildung B.20 deutlich zu erkennen. Drückt man den Saphirstempel auf ein rein ITO-beschichtetes Glassubstrat (Abbildung B.20, rechtes Bild), sind winzige Rillen des polierten Saphirstempels zu erkennen.

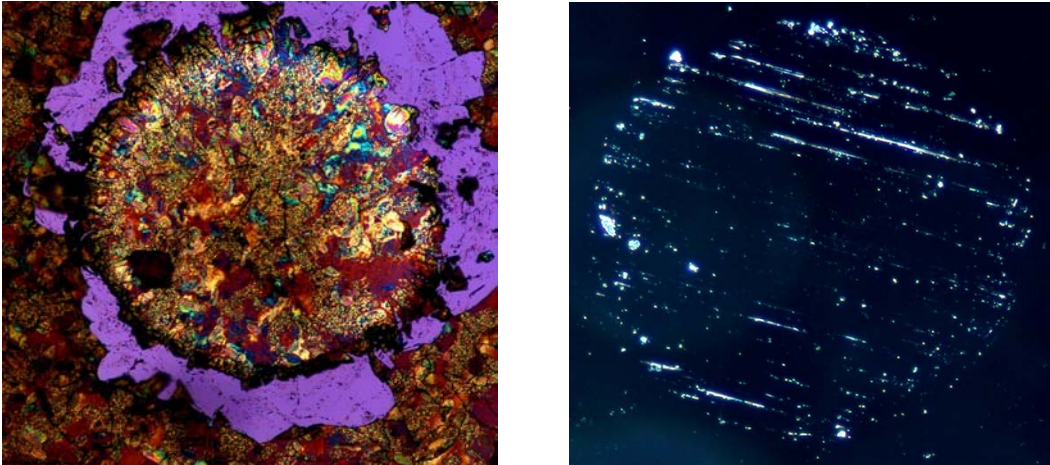


Abbildung B.20 : Saphirstempelabdruck auf Ada-PBT-Schicht und ITO-Schicht bei 0,25 kbar

Der Druckstempel besitzt demnach noch winzige Unebenheiten, die bei höherem Druck einen Elektrodenkontakt bedingen können. Aufgrund dieser kleinen Kontaktfläche der beiden Elektroden kommt es anscheinend zu keinem linearen Anstieg der Strom-Spannungskurve, was leicht zu Fehlinterpretationen führen kann.

Um einen Übergang des Ada-PBT zu einem Halbleiter bei noch höheren Drücken auszuschließen, wurden Kennlinienmessungen an einer $\sim 8\mu\text{m}$ aufgeschmolzenen Ada-PBT-Schicht durchgeführt. Ein Auseinanderdrücken der Schicht wurde verhindert, indem ein Gasket durch den Druckstempel an die Oberfläche gedrückt wurde.

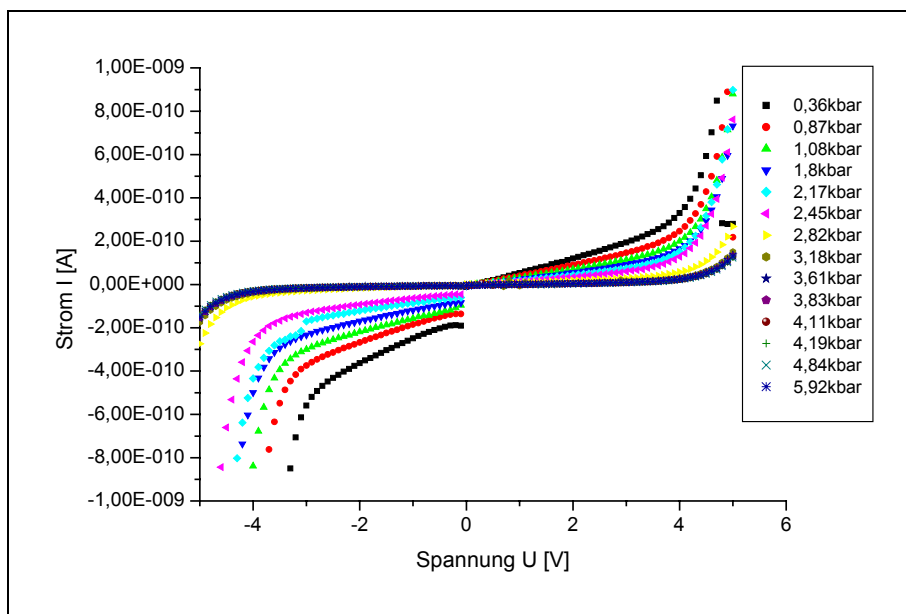


Abbildung B.21 : Kennlinienmessungen bis 5,92 kbar an einer aufgeschmolzenen Ada-PBT-Schicht

Die Kennlinienmessungen des aufgeschmolzenen Ada-PBT zeigen bis zu einem Druck von ~6kbar keine nennenswerte Reduzierung des Widerstandes (Abbildung B.21), d.h. es findet kein Übergang des Leitungsmechanismus der Ladungsträger von einem Hopping- zu einem Halbleitermechanismus unter diesen Drücken statt.

4 Zusammenfassung

Durch Röntgen-, Absorptions- und Kennlinienmessungen an dem in der Col_{hp}-Phase vorliegenden Ada-PBT konnte eindeutig bewiesen werden, dass keine Änderung des Leitungsmechanismus bei den angewendeten Drücken stattfindet. Die in der Literatur erstmals an einem Flüssigkristall unter Druck durchgeführten Röntgenmessungen ergaben lineare Kompressibilitätskoeffizienten in (001)-Richtung von $\kappa = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ und in (100)-Richtung von $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$, die damit in der gleichen Größenordnung wie die Kompressibilitätskoeffizienten anderer organischer Substanzen liegen.

Bei Drücken bis zu 17 kbar konnte eine Änderung des inter- bzw. intrakolumnaren Abstandes von ~5 % gefunden werden.

Absorptionsmessungen bis 9,2 kbar haben eine Verschiebung der Absorptionskante von 6 nm zu größeren Wellenlängen ergeben.

Die Ergebnisse der Röntgen- und Absorptionsmessungen sind eindeutige Hinweise darauf, dass kein Übergang von einem Isolator zu einem Halbleiter unter Druck stattfindet.

Kennlinienmessungen bis zu Drücken von ~6 kbar zeigen keine Verringerung des Widerstandes der flüssigkristallinen Substanz. Würde sich ein Übergang zum Halbleiter unter Druck ergeben, so müsste der Widerstand um mehrere Zehnerpotenzen abnehmen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Aufdampfen des flüssigkristallinen Triphenylens genügend homogene Schichten erhalten werden können, um eine Messung des Photostromes an diesem Material zu erlauben. Die Photostrommessungen an diesen Ada-PBT-Schichten zeigen einen oberflächengenerierten Ladungstransport, dessen Verlauf in Bezug zum Absorptionsspektrum von der Polung der bestrahlten Elektrode abhängig ist. Die Photoströme scheinen sich dabei einem Grenzwert anzunähern.

Wird die Substanz mit einem Elektronenakzeptor (TNF) dotiert, so wird eine Überlagerung von volumen- und oberflächengenerierten Ladungstransporteffekten gefunden. Dabei kann ein vier mal höherer Photostrom als bei der undotierten Substanz gemessen werden. Die Quantenausbeuten bewegen sich in einem Bereich von $2 - 5 (\cdot 10^{-2})$.

C Eigenschaften binärer Mischungen

1 Einleitung

Je nach Anwendung ist es erforderlich, die physikalischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase speziell darauf abzustimmen. Dazu gehören z.B. das thermodynamische Verhalten (Temperaturbereich und Art der ausgebildeten Phase), das Verhalten im elektrischen oder magnetischen Feld (Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment, Relaxationsstärke, magnetische Suszeptibilität), die Kennliniencharakteristik (Einsatzspannung), die optischen Eigenschaften wie z.B. Brechungsindex, Absorption, Fluoreszenz, Anregung und die elektrooptischen Eigenschaften wie Elektrolumineszenz, Ladungsträgerinjektion, Ladungsträger- und Exzitonenbeweglichkeit und Ladungsträgerrekombination.

Ein großer Vorteil organischer Verbindungen besteht in der vielfältigen Variabilität des molekularen Aufbaus und damit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Bisher ist in der Literatur vorwiegend die Änderung des Phasenverhaltens und der Eigenschaften durch Änderung der Molekülsubstitution untersucht worden. [17,33,73,74,75,76]

Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften zu nehmen besteht darin, verschiedene Komponenten miteinander zu mischen, denn häufig kann eine Reinsubstanz die erforderlichen Eigenschaften nicht alleine erfüllen. Dies wurde überwiegend an calamitischen Systemen aufgrund ihrer Bedeutung für die Displaytechnologie erforscht. [22,23,77,78,79,80] In modernen Displays werden z.B. bis zu 15 verschiedene Substanzen miteinander kombiniert. [81]

Für zwei isotrope Flüssigkeiten sind aus der Thermodynamik die Grenzfälle einer vollständigen Mischbarkeit bzw. das Auftreten einer Entmischung, z.B. bei einer oberen und unteren kritischen Entmischungstemperatur, bekannt.

Kommen innerhalb der flüssigen Phase Phasenumwandlungen vor, kann ein komplexeres Phasenverhalten auftreten. Ein eutektisches Verhalten ist ein Grenzfall, ein ideales Mischungsverhalten ein anderer (Abbildung C.1).

Kühlt man z.B. eine eutektische Mischung kristallisierender Stoffe (s. Abbildung C.1 links) der Zusammensetzung X_1 auf die Temperatur X_2 ab, so beginnt sich bei X_2 der reine Kristall A abzuscheiden. Die Schmelze wird dadurch reicher an B und man bewegt sich bei weiterem Abkühlen entlang der Liquiduskurve bis man den Eutektischen Punkt E erreicht. An diesem

Punkt bleibt die Temperatur solange konstant, bis sich die gesamte eutektische Mischung abgeschieden hat.

Bei idealem Mischungsverhalten (s. Abbildung C.1 rechts) wird aus einer Mischung der Zusammensetzung X bei Abkühlen auf X_1 ein Mischkristall der Zusammensetzung Y_1 abgeschieden. In der Schmelze wird dadurch die Komponente B angereichert und man bewegt sich bei weiterem Abkühlen entlang der Liquiduskurve bis bei X_2 ein Mischkristall der Zusammensetzung Y_2 abgeschieden wird usw.

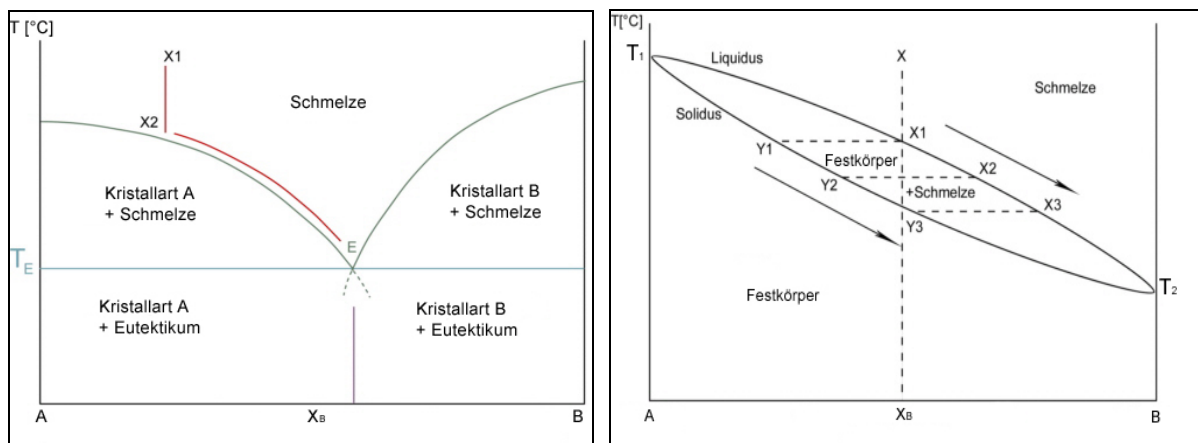


Abbildung C.1 : Beispiel eines Phasendiagramms für eine eutektisches und ein ideales Mischungsverhalten

Treten verschiedene Phasen im flüssigen Zustand auf oder werden kristalline und flüssigkristalline Phasen ausgebildet, dann ist mit interessanten Mischungseigenschaften zu rechnen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass binäre Mischungen von Triphenylenderivaten eine höhere Ordnung und Stabilität der Mesophase und damit eine um drei Größenordnungen höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Glaszustand bei Raumtemperatur zeigen können. [82,83] Zudem können durch Kombination mehrerer Substanzen Mesophasen induziert oder auch unterdrückt werden. [84,85] Enantiotrope Mesophasenübergänge der Reinsubstanzen zeigen in den Mischungen monotropes Verhalten und umgekehrt. [86] Es können verbesserte Orientierungseigenschaften (Alignment) erhalten und bei Blockcopolymeren eine Mikrophasenseparation induziert werden. [87] Des weiteren kann der Temperaturbereich, in dem die flüssigkristalline Phase ausgebildet wird, durch Kombination mehrerer Komponenten stark beeinflusst werden.

2 Untersuchungsmethoden

Um das Phasenverhalten von Mehrkomponentensystemen zu studieren, stehen unter anderem thermodynamische-, optische- und Beugungsmethoden zur Verfügung.

Thermodynamische Untersuchungen sind nicht nur wichtig für die Anwendung, sondern auch für das fundamentale Studium der zwischenmolekularen Kräfte.

Mittels DSC-Messungen wurde der Einfluss des Mischungsverhältnisses von Zwei-Komponenten-Systemen auf die Übergangstemperaturen, die Ausbildung der Phasen und die Glas temperatur untersucht. Ausgewertet wurde jeweils die zweite Aufheiz- und die erste Abkühlkurve, damit die Mischung nach dem ersten Aufheizen über die Klärtemperatur T_i in einem definierten Ausgangszustand vorlag und keine Artefakte der thermodynamischen Vorgeschichte auftraten.

Zur Überprüfung des Vorliegens einer Glasstufe wurde der Messverlauf zweimal mit unterschiedlichen Heizraten von 10 K/min und 20 K/min durchgeführt, da die Lage des Glasüberganges, im Gegensatz zu den anderen Phasenübergängen 1. Ordnung, eine starke Abhängigkeit von der Heizrate zeigt. Zudem ist die Stufe des Glasübergangs bei höheren Heizraten stärker ausgeprägt.

Die Phasenübergänge wurden zudem durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen überprüft. Unter dem Polarisationsmikroskop konnte die ausgebildete Phasenmorphologie optisch untersucht werden und eventuelle Phasenübergänge, die durch ihre geringe Wärmetönung in den DSC-Messungen nicht aufgezeichnet wurden, nachgewiesen werden.

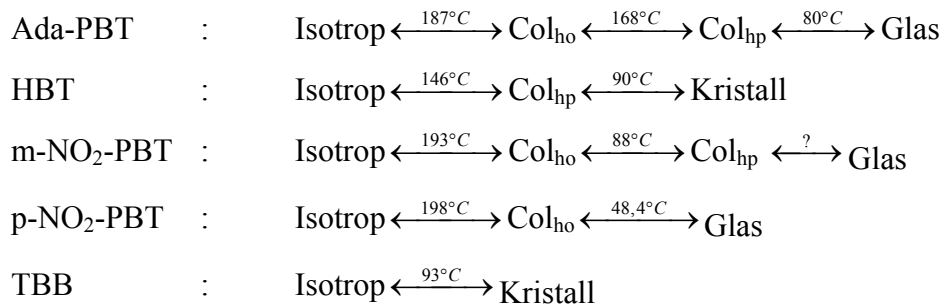
Die flüssigkristallinen Texturen wurden mit Hilfe einer Digitalkamera photographiert.

Eine Untersuchung der ausgebildeten Phasen erfolgte zusätzlich durch Röntgenmessungen im Winkelbereich von $2\theta = 2-30^\circ$ und dem jeweiligen Temperaturbereich. Dadurch sind Aussagen über die strukturelle Ordnung innerhalb der Mesophasen möglich.

3 Systeme

Es wurden binäre Mischungen von Ada-PBT / TBB (s. unten), HBT / TBB (s. S. 66), Ada-PBT / HBT (s. S. 77), Ada-PBT / 3-NO₂-PBT (s. S. 86), HBT / 4-NO₂-PBT (s. S. 94) und Ada-PBT / 4-NO₂-Benzoyl-PBT (s. S. 104) im Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 10:90 abgewogen und in der isotropen Phase durch Vermischen homogenisiert.

Die thermodynamischen Daten der Reinsubstanzen (s. Abbildung A.3, Abbildung A.4 und Abbildung C.2) sind den DSC-Aufheizkurven entnommen und im folgenden Schema wiedergegeben :



3.1 Mischung Ada-PBT / TBB

3.1.1 Verhalten der Reinstoffe

Reines Biphenyl (Abbildung C.2) liegt unterhalb 92.6°C als doppelbrechende Phase mit einer fahnenartigen Struktur im kristallinen Zustand vor (Abbildung C.3) und geht oberhalb davon in einen isotropen Zustand über. Beim Abkühlen beginnt die Phasenumwandlung bei ca. 70°C (Abkühlrate 10 K/min, Übergangsenthalpie 110 Jg⁻¹), wobei die Temperatur je nach Geschwindigkeit des Abkühlens durch Bildung einer unterkühlten Schmelze variiert.

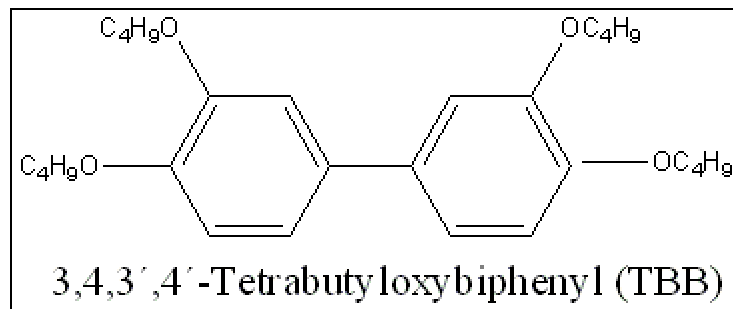


Abbildung C.2 : Struktur TBB

Reines Ada-PBT bildete unterhalb der Klärtemperatur ($T_i = 187^\circ\text{C}$) in der Mesophase eine Col_{ho} -Phase mit hexagonal verzweigter Symmetrie in Form einer dendritischen Textur aus (Abbildung C.3). Die Übergangsenthalpie beträgt bei $\Delta H_{T_i} = 25 \text{ Jg}^{-1}$. Bei 168°C findet eine Phasenumwandlung in die Col_{hp} -Phase mit einer Übergangsenthalpie von $\Delta H = 3,6 \text{ Jg}^{-1}$ statt. Ada-PBT zeigt einen nur schwachen erkennbaren Glasübergang bei $T_g = 80^\circ\text{C}$, an dem die flüssigkristalline Ordnung eingefroren wird.

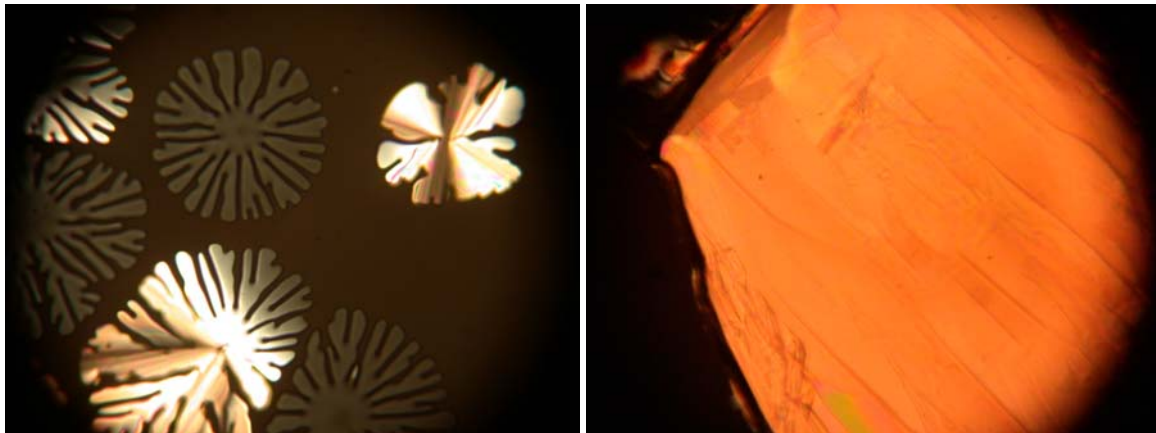


Abbildung C.3 : Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Ada-PBT bei 187°C und TBB bei 90°C

Das symmetrisch substituierte Biphenyl zeigt eine große Tendenz zur Kristallisation, wobei diese durch Abschrecken unterdrückt werden kann und das Biphenyl in einen amorphen Zustand übergeht. Durch asymmetrische Substitution kann die Kristallisation unterdrückt und ein großer Mesophasenbereich ausgebildet werden. Biphenylderivate finden unter anderem Anwendung in modernen Displays. [88] Zusätzlich zeigt sich beim Aufheizen eine Nach-

kristallisation bei 80°C, weshalb die Übergangsenthalpie zur isotropen Phase mit 130 Jg⁻¹ größer als in der Abkühlkurve mit 110 Jg⁻¹ ist.

3.1.2 Verhalten der binären Mischung

3.1.2.1 Phasendiagramm

Damit die folgenden Diskussionen zu den Phasendiagrammen einfacher nachzuvollziehen sind, wird zunächst das experimentell erhaltene Phasendiagramm (Abbildung C.4) kurz skizziert. In den folgenden Abschnitten wird dargelegt, wie dieses Phasendiagramm experimentell ermittelt wurde.

Die Klärtemperatur und Mesophasenumwandlung im Phasendiagramm sind den DSC-Abkühlzyklen entnommen. Während des Aufheizens liegen die Übergänge um 7-8 Kelvin höher als beim Abkühlen (vgl. Tabelle C-1).

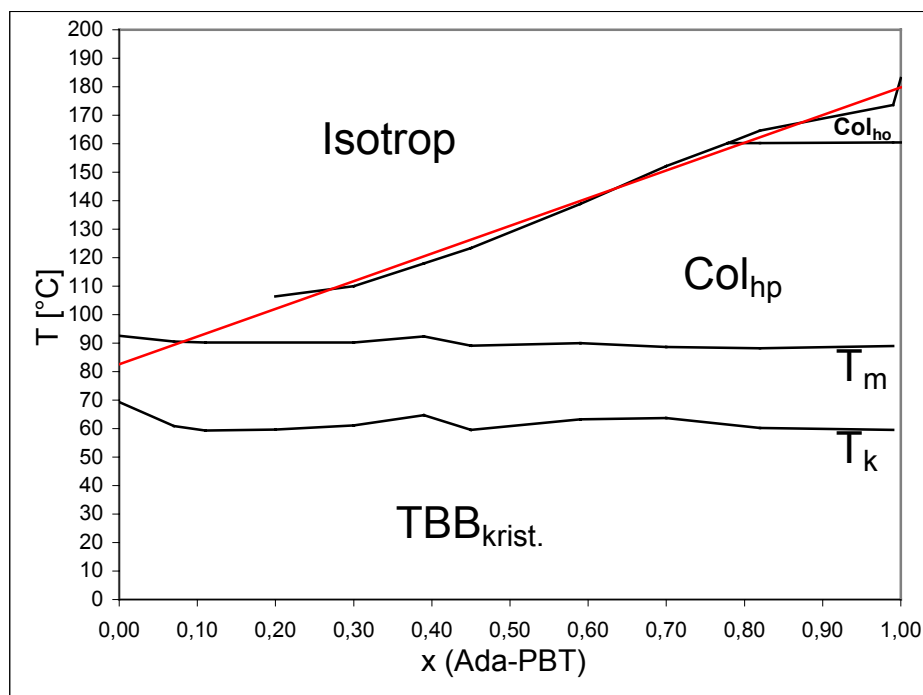


Abbildung C.4: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / TBB

Die Klärtemperatur T_i des Ada-PBT fällt annähernd linear mit Zugabe der Mischungskomponente ab. Da gleichzeitig der Übergang von der Col_{ho} - zur Col_{hp} -Phase konstant bleibt, verschwindet der Col_{ho} -Bereich und die einzige ausgebildete flüssigkristalline Phase mit Zunahme an TBB ist die Col_{hp} -Phase.

Die Kristallisationstemperatur T_k des TBB schwankt im Mittel in der Abkühlkurve annähernd um $T_k = 62^\circ\text{C}$ und die Schmelztemperatur T_m in der Aufheizkurve um $T_k = 90^\circ\text{C}$. Die Übergangstemperaturen der Abkühlkurve sind aufgrund der Unterkühlbarkeit der Phasenübergänge stark von der Heizrate und anderen äußeren Einflüssen abhängig.

Aus dem Phasendiagramm kann noch keine Aussage zur Mischbarkeit der Komponenten in der flüssigkristallinen bzw. kristallinen Phase getroffen werden. In der isotropen Phase ist Ada-PBT und TBB vollkommen miteinander mischbar.

3.1.2.2 DSC-Untersuchungen

Die Übergangstemperaturen des Aufheiz- und Abkühlzyklus unterscheiden sich häufig voneinander und sind von der Heiz- bzw. Abkühlrate abhängig. Will man die tatsächlichen Werte erhalten, müsste man auf eine Heizrate von 0 K/min extrapolieren. [77,84]

In der Literatur werden die Messwerte aber meist mit einer Heizrate von 10 K/min angegeben. Daher wird im Folgenden auf die Extrapolation verzichtet.

Die Übergangsenthalpien sind unabhängig von den äußeren Variablen und können somit miteinander verglichen werden.

Oft sind die Phasenübergänge eines Flüssigkristalls aufgrund der geringen Wärmetönung schwer zu detektieren, da sich die Ordnung und damit die Wärmekapazität bei einem $I \leftrightarrow Col_h$ -Übergang weniger ändert als bei einem fest – flüssig Übergang, wo die dreidimensionale Ordnung des Kristalls in der isotropen Phase vollkommen verloren geht.

In den binären Mischungen verringert sich die Stoffmenge einer Komponente immer weiter, weshalb deren Übergänge bei zu geringem Gehalt kalorimetrisch nicht mehr erfasst werden können.

Anteil an Ada-PBT	Anteil an Ada-PBT	$T_{i(\text{Ada-PBT})}$ (abkühlen)	$T_{i(\text{Ada-PBT})}$ (aufheizen)	$T_{k(\text{TBB})}$ (abkühlen)	$T_{k(\text{TBB})}$ (aufheizen)
[Massen-%]	[Stoffmengenanteil]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
0,0	0,00			69,31	92,64
11,3	0,07			60,9	90,56
18,2	0,11			59,32	90,23
29,6	0,20	106,4	115,00	59,69	90,25
42,4	0,30	110,00	120,00	61,08	90,19
52,2	0,39	118,00	126,00	64,72	92,40
58,5	0,45	123,41	131,00	59,55	89,08
71,4	0,59	138,86	148,52	63,21	90,04
80,2	0,70	152,10	157,88	63,69	88,68
88,6	0,82	164,66(160,2)	167,66	60,24	88,20
94,9	0,99	173,62(160,5)	178,5(167,7)	59,50	88,98
100,0	1,00	183,04(160,5)	186,03(167,5)		

Tabelle C-1 : Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / TBB aus der DSC

Der I \leftrightarrow Col –Übergang des Ada-PBT (s. Tabelle C-1) ist nur bis zu einem Gehalt von 70 Gewichtsprozent an Ada-PBT detektierbar. Bei einem Gehalt von 60% bzw. 50% taucht der Übergang nur während des Abkühlens auf und darunter ist er überhaupt nicht mehr detektierbar. Daher wurden die Phasenübergänge ab einem Gehalt von 60 Gewichtsprozent durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen bestimmt, bei denen man sich die Doppelbrechung der verschiedenen Phasen zunutze macht (rot markierte Übergangstemperaturen). Unterhalb 30% ist auch dies nicht mehr möglich, da sich die Phasenübergänge des Ada-PBT mit denen des Biphenyls überschneiden. Daher ist dort keine genaue Aussage möglich. Zwei Möglichkeiten sind noch denkbar :

Entweder bildet Ada-PBT keinen flüssigkristallinen Bereich mehr aus oder es liegt als Mesophase innerhalb des kristallinen Bereiches des TBB vor und geht bei tieferen Temperaturen in den Glaszustand über.

Bis zu einem Gehalt von 88 Gewichtsprozent Ada-PBT werden noch die Col_{ho} und die Col_{hp}-Phase (Temperatur in Klammern) ausgebildet. Bei geringerem Gehalt liegt nur noch die höher geordnete Col_{hp}-Phase vor. Wie man anhand der beiden mittleren Spalten in Tabelle C-1 erkennen kann, steigt bei fallender Klärtemperatur die Unterkühlbarkeit der Schmelze.

Anteil an Ada-PBT	Stoffmenge Ada-PBT	Stoffmenge TBB	ΔH bei T_i (Ada-PBT)	ΔH bei T_i (Ada-PBT)	ΔH bei T_k (TBB)	ΔH bei T_k (TBB)
[Gewichts-%]	[μmol]	[μmol]	[mJ]	[kJ/mol]	[mJ]	[kJ/mol]
0,0	0,00	10,96			631,40	57,6
11,3	0,61	8,32			417,07	50,1
18,2	0,71	5,54			280,30	50,6
29,6	1,59	6,54			329,12	50,3
42,4	3,08	6,00			386,47	64,4
52,2	2,48	3,94	13,78	5,6	64,49	16,4
58,5	2,97	3,66	18,85	6,3	166,79	45,6
71,4	3,16	5,48	34,66	11,0	115,50	21,1
80,2	4,28	1,83	43,07	10,1	86,89	47,5
88,6	3,70	8,24	43,94	11,9 (gesamt)	32,42	3,9
94,9	4,91	4,91	55,93 (11,55)	11,4 (2,4)	22,42	4,6
100,0	4,93	0,00	94,83 (13,76)	19,2 (2,8)		

Tabelle C-2 : Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / TBB aus der DSC

In Tabelle C-2 werden die Enthalpien im Abkühlprozeß betrachtet, da diese sich von denen des Aufheizens nicht unterscheiden sollten. Die angegebenen Enthalpien bei T_i beziehen sich nur auf die Stoffmenge an Ada-PBT, denn es kann davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlung ausschließlich darauf beruht.

Bei der Kristallisationstemperatur T_k wurde nur die eingesetzte Stoffmenge an Biphenyl in Betracht gezogen, unter der Annahme, dass zuerst reines Ada-PBT in den flüssigkristallinen Zustand übergeht und später das reine Biphenyl auskristallisiert.

Zu erwarten wäre eine konstante Wärmetönung des Phasenübergangs bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge Ada-PBT. Es treten jedoch Abweichungen zwischen 6-19 kJ/mol auf, was auf die Überlagerung der Phasenübergänge zurückzuführen ist und so eine exakte Integration unmöglich macht.

Jedoch liegen die Enthalpien beim Übergang $\text{Col}_{\text{ho}} \leftrightarrow \text{Col}_{\text{hp}}$ (Werte in Klammern) in der selben Größenordnung zwischen 2,4-2,8 kJ/mol. Dies lässt auf rein vorliegendes Ada-PBT in der flüssigkristallinen Phase schließen. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Enthalpiewerte bei T_k weitestgehend im gleichen Bereich von 50 kJ/mol liegen, mit einem Ausreißer bei 52,5 Massenprozent an Ada-PBT (s. Tabelle C-2). Die Messwerte zeigen keine bestimmte Abfolge, sodass die Annahme, dass reines Biphenyl auskristallisiert, gerechtfertigt ist. Teilweise könnte die Glasstufe des Ada-PBT im gleichen Temperaturbereich liegen, was zu den Schwankungen der Messwerte beitragen könnte. Eine weitere Bestätigung der Annahmen müssen die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigen.

3.1.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchung

Bei einem Massenverhältnis von Ada-PBT : TBB = 95 : 5 , 89 : 11 und 80 : 20 bilden sich beim Abkühlen unterhalb der Klärtemperatur dieselben Strukturen aus, die auch bei reinem Ada-PBT zu sehen sind. Auch die hexagonale Symmetrie ist noch deutlich zu erkennen, wobei die Symmetrie anscheinend abnimmt (s. Abbildung C.5), da die Texturen etwas gröber werden und nicht mehr eine so feingliedrige Strukturierung ausbilden. Das Wachstum beginnt fast ausschließlich vom Rand der Probe ausgehend, wo sich viele Keime ausbilden, die gleichmäßig in alle Raumrichtungen größer werden. Mit sinkender Temperatur werden weitere Bereiche umgewandelt. Wären die Komponenten auch unterhalb der Klärtemperatur mischbar, so müsste die gesamte Mischung bei einer bestimmten Temperatur in den doppelbrechenden Zustand übergehen. Es liegt offensichtlich ein eutektisches Verhalten vor.

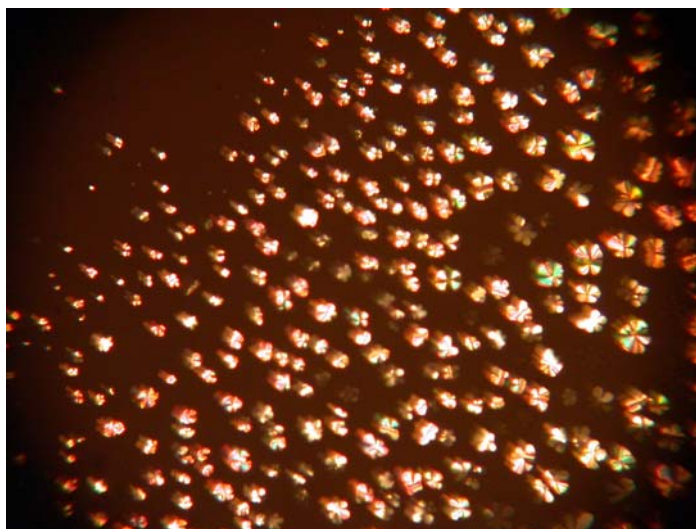


Abbildung C.5 : Ada-PBT / TBB 80 : 20 auf 158°C abgekühlt. Wachstum vom rechten unteren Rand zur Mitte hin

Beim langsamen Erhitzen bis in den Temperaturbereich der isotropen Schmelze lösten sich die flüssigkristallinen Bereiche in einer anderen Reihenfolge auf. Sie verschwanden im gesamten Blickfeld etwa gleichmäßig und nicht zum Rand hin, wie sie entstanden waren. Dies deutet auf eine einheitliche Mischungszusammensetzung der Mesophase hin. Würden sich unterschiedliche Zusammensetzungen beim Abkühlen ergeben, müsste die Textur beim Erwärmen in der selben Reihenfolge wie bei ihrer Bildung in den isotropen Zustand

übergehen. Beim zweiten Abkühlen erfolgte die Keimbildung jedoch vom gleichen Rand der Probe wie zuvor und setzte sich von dort aus fort. Im Randbereich sind heterogene Störungen vorhanden, die zu einer begünstigten Keimbildung führen, da zur Keimbildung eine kinetische Hemmschwelle überwunden werden muss. Es muss sich also um eine athermische Keimbildung im Randbereich mit einem sekundären oder tertiären Keimwachstum handeln. [89]

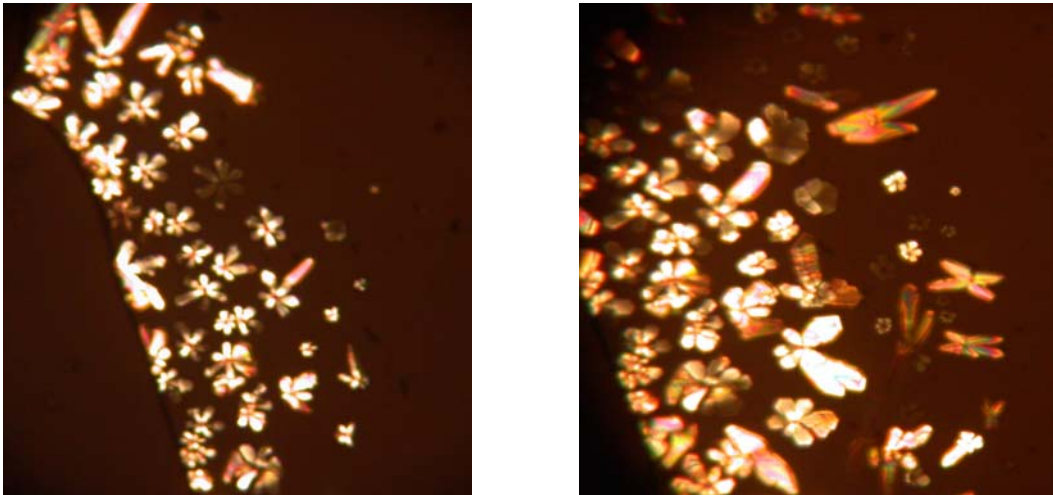


Abbildung C.6 : Ada-PBT / TBB im Verhältnis 71 : 29 bei 155°C und 146°C während des Abkühlens

Bei einem Mischungsverhältnis von Ada-PBT : TBB = 71 : 29 bildet sich während des Abkühlens unterhalb T_i zusätzlich zu den oben beschriebenen hexagonalen Texturen, die jetzt nicht mehr die feingliedrige Strukturierung des reinen Ada-PBT besitzen, noch eine weitere Form aus (Abbildung C.6). Zunächst erscheinen ab 158°C Texturen mit der hexagonalen Symmetrie wie bei höherem Ada-PBT-Gehalt, wobei aber einzelne Äste in ihrem Richtungswachstum bevorzugt werden. Ab ca. 143°C werden verstärkt nur nadelförmige Texturen ausgebildet, wobei das Wachstum der Nadeln einer Vorzugsrichtung zu folgen scheint. Die Nadeln wachsen ausgehend von einem Keim hauptsächlich entlang einer Vorzugsachse eindimensional und nur wenig in die Breite. Dies hängt mit der Abhängigkeit der Keimbildung und des Keimwachstums (s. Abs. 3.1.2.4) von der Unterkühlung der Schmelze zusammen. [89] Es bilden sich nadelförmige Strukturen bis zu ca. 1,5 mm Länge und ca. 15µm Breite aus, was einem Aspektverhältnis von 100 entspricht. Während des nadelförmigen Wachstums bei weiterer Abkühlung nehmen auch die hexagonalen Strukturen weiterhin an Größe zu.

Die dendritischen Texturen bilden sich vom Rand der Lösung ausgehend. Daher liegt die Vermutung nahe, dass ein Konzentrationsgradient innerhalb der Lösung vorliegt, d.h. im Randbereich liegt ein höherer Anteil an Ada-PBT vor. Dies könnte auf ein ungenügendes mechanisches Verreiben der beiden Substanzen zurückzuführen sein und so zu einem inhomogenen Gemisch geführt haben, vor allem auf mikroskopischer Ebene. Zur Überprüfung wurde eine Probe in die isotrope Phase überführt und dort durch Vermischen homogenisiert, so dass selbst auf mikroskopischer Ebene Homogenität gewährleistet war. Diese Probe wurde ebenfalls unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Es konnte die gleiche Strukturbildung beobachtet werden, indem sich bei 158°C zunächst dendritische Texturen und ab 143 °C Nadeln und Hexagone ausbildeten. Daher ist die Ausbildung unterschiedlicher Strukturen nicht auf Inhomogenitäten der Mischung zurückzuführen.

Zusätzlich sind jeweils noch hexagonale Polyeder (Abbildung C.7) entstanden, die sich anscheinend durch orthogonales Wachstum der Nadeln zur Blickrichtung bilden und die Betrachtung somit parallel zur Längsachse der Nadeln erfolgt. Die Nadeln bilden somit ebenfalls eine hexagonale Symmetrie aus. Entlang der Längsachse zeigen die Nadeln keinerlei Doppelbrechung, wie man in der folgenden Abbildung an den Hexagonen erkennen kann.

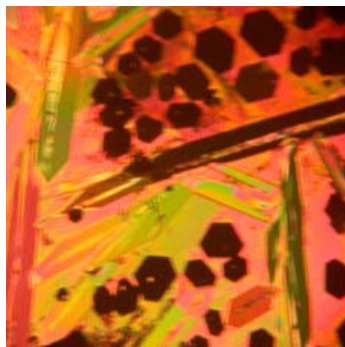


Abbildung C.7: Hexagone

Verändert man den Winkel der beiden Polarisatoren zueinander, so zeigt sich innerhalb der Nadeln keinerlei Farbänderung, was auf eine sehr hohe strukturelle Ordnung innerhalb der Nadeln schließen lässt. Dies bedeutet, die Kolumnen innerhalb der hexagonalen Struktur müssen axial symmetrisch zur Längsachse der Nadeln orientiert vorliegen.

Beim erneuten Erwärmen gehen die nadelförmigen- vor den dendritischen Strukturen in die isotrope Phase über, wobei sich jedoch beide Übergänge überschneiden. Dabei schmelzen

sowohl die Nadeln, wie auch die dendritischen Strukturen beim Übergang in die isotrope Phase in sich zusammen.

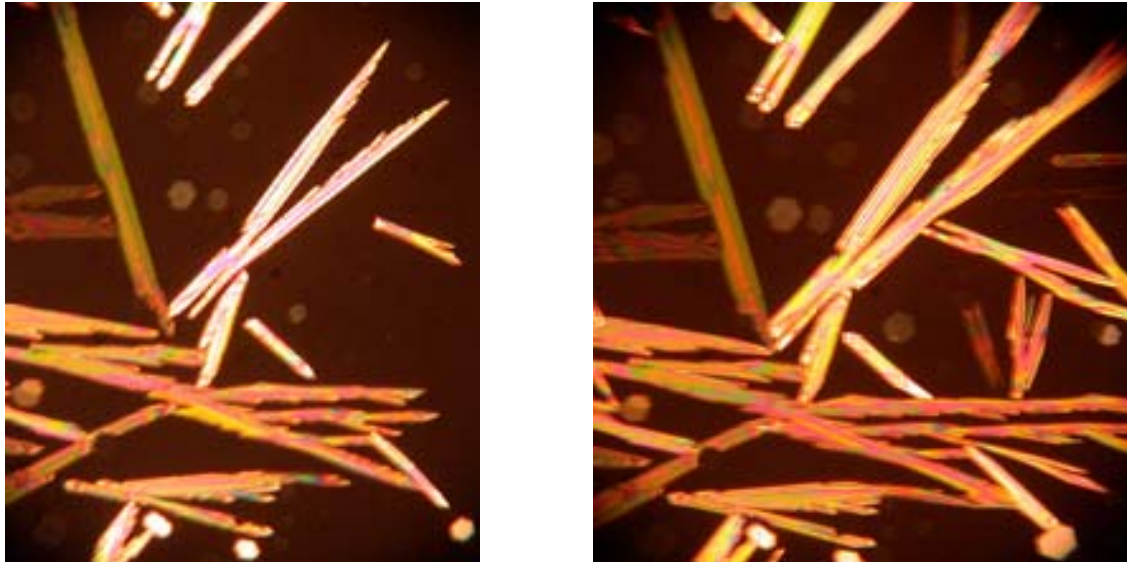


Abbildung C.8 : Ada-PBT / TBB 60 : 40 bei 129°C bzw.123°C während des Abkühlens

Bei einem Verhältnis von Ada-PBT / TBB von 60 : 40 zeigt sich ausschließlich ein eindimensionales Nadelwachstum, wobei sich durch die faserige Struktur der Nadeln noch eine Tendenz zu mehrdimensionalem Wachstum ableiten lässt, wie man anhand der Abbildung C.8 erkennen kann.

Ab einem Massenverhältnis von 50 : 50 verschwindet diese Tendenz vollkommen, und es zeigen sich Nadeln mit einer glatten Wandmorphologie (Abbildung C.9), was auf ein rein eindimensionales Wachstum schließen lässt. Dies erkennt man auch durch die vernachlässigbare Größenzunahme der Hexagone, die dem Durchmesser der Nadeln entspricht.

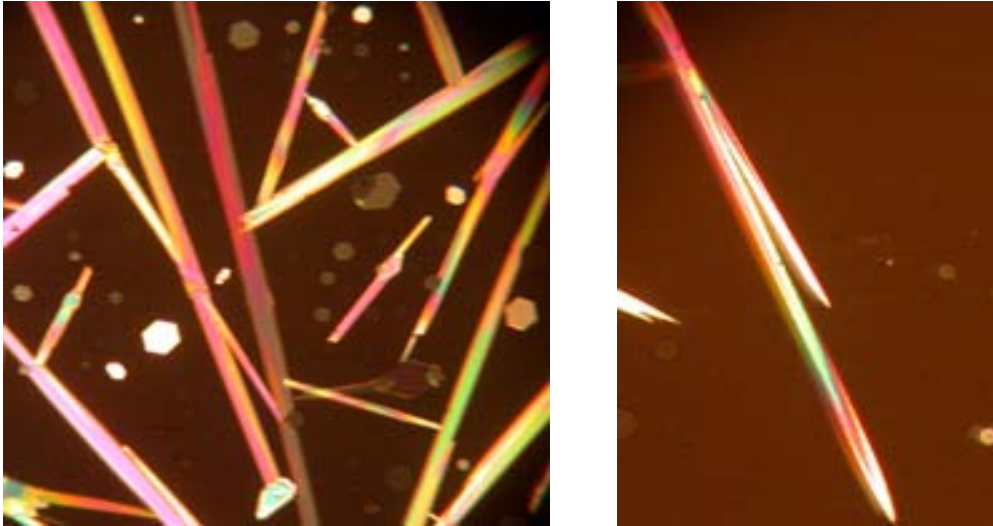


Abbildung C.9 : Ada-PBT / TBB im Verhältnis 42 : 58

Beim Erwärmen verschwinden die gebildeten Nadeln in anderer Reihenfolge als bei ihrer Bildung, indem sie mit der isotropen Umgebung verschmelzen, wie es für eine eutektische Mischung typisch ist.

3.1.2.4 Kinetik des eindimensionalen Wachstums

In der Literatur ist bereits einmal ein geändertes Aggregationsverhalten von Triphenylenderivaten in polymerdispertierten Systemen (PDLC = polymer dispersed liquid crystals) beobachtet worden. [90] Allerdings waren an diesen Systemen keine näheren Untersuchungen zur Keimbildung und Keimwachstum möglich.

Mit dem binären Mischungssystem Ada-PBT / TBB ist eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Morphologie entdeckt worden, an dem durch kinetische Untersuchungen ein grundlegendes Verständnis des Aggregationsverhaltens erhalten und die Auswirkung der Morphologie auf die physikalischen Eigenschaften erforscht werden kann.

Die Keimbildung bzw. das Wachstum der Nadeln können durch einfache Modelle beschrieben werden. [89]

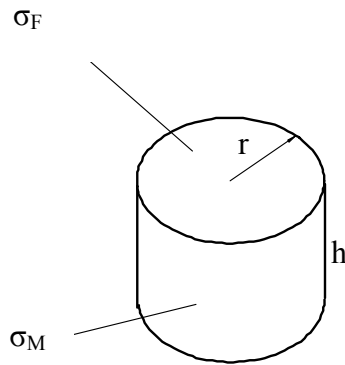


Abbildung C.10 : Kritische Größen der Keimbildung

Ein Keim ist erst ab einer bestimmten kritischen Größe stabil, bei der die Gibbs-Volumenenergie ΔG_K größer als die Gibbs-Oberflächenenergie ΔG_σ ist, da gilt :

$$\Delta G = \Delta G_\sigma - \Delta G_K \quad (\text{Gleichung C-1})$$

Geht man von einem zylinderförmigen Keim (Abbildung C.10) mit einem kritischen Radius r , einer kritischen Höhe h und der Oberflächenenergie σ_M des Mantels bzw. σ_F der Fläche aus, so ergibt sich für Gleichung C-1 :

$$\Delta G = r^2 \pi h \Delta G_K + 2r^2 \pi \sigma_F + 2r \pi h \sigma_M \quad (\text{Gleichung C-2})$$

Der kritische Radius und die kritische Höhe errechnen sich zu :

$$r^* = (2\sigma_M T_m / \Delta H) / \Delta T$$

$$h^* = (2\sigma_F T_m / \Delta H) / \Delta T$$

Damit ergibt sich für die kritische freie Keimbildungsenergie :

$$\Delta G^* = (32\sigma_M \sigma_F T_m^2 / \Delta H^2) / \Delta T^2 \quad (\text{Gleichung C-3})$$

Nachdem der zylindrische Keim seine kritische Größe erreicht hat, wächst er entweder, indem er seinen Radius r durch lateralen Anbau weiterer Moleküle vergrößert, was z.B. dendritische

Strukturen ergibt, oder aber seine Höhe h durch longitudinales Wachstum, was zu Stäbchen bzw. Nadeln führt.

Je nach Aggregationsbedingungen lagern sich die Moleküle auf verschiedene Art und Weise zu größeren Strukturen zusammen und nehmen unterschiedliche Morphologien an.

Dabei hängt die Morphologie nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Unterkühlung der Schmelze ab (s. Abbildung C.6).

Das Verhalten der binären Mischung von Ada-PBT / TBB kann wie eine Lösung von Ada-PBT in TBB als Lösungsmittel gesehen werden.

Bei niedrigem Ada-PBT-Gehalt oder starker Unterkühlung der Schmelze nimmt die Wahrscheinlichkeit eines lateralen zu Gunsten eines longitudinalen Wachstums ab, und man beobachtet die Bildung von Stäbchen (Abbildung C.9), d.h. bei der Stabilität des Keimes ist der Radius die begrenzende Größe.

Mit Erhöhung der Ada-PBT-Konzentration und geringerer Unterkühlung (höhere thermische Translationsbewegung) nimmt die Wahrscheinlichkeit einer lateralen Verzweigung im Mittel zu, was zur Ausbildung dendritischer Strukturen (s. Abbildung C.3 links; Abbildung C.5) führt.

Wenn die Wahrscheinlichkeit einer lateralen Verzweigung von der Konzentration des Ada-PBT in TBB und der Unterkühlung der Schmelze abhängt, müssen Übergangsbereiche zwischen den beiden Extremen eines dendritischen und eines eindimensionalen, stäbchenförmigen Wachstums existieren. Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung C.6 und Abbildung C.8 bestätigen die Existenz dieser Übergangsbereiche.

Für ein ähnliches dendritisches Wachstum, wie es bei dem rein vorliegenden Ada-PBT bzw. dessen Mischungen mit einem hohen Anteil beobachtet wird, zeigen theoretische Berechnungen mit Hilfe des Aggregationsmodells von Witten und Sander, [91,92] bei dem die Diffusion die Aggregation beschränkt, eine Abhängigkeit der Morphologie von der Wahrscheinlichkeit einer lateralen Verzweigung. [93]

Durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen bei konstanten Temperaturen wurde das longitudinale und laterale Wachstum der Stäbchen an einer Mischung von Ada-PBT / TBB = 50:50 Gewichtsprozent untersucht und ein Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt. Da Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit von der Unterkühlung der Schmelze abhängen, wurden bei mehreren Temperaturen die Wachstumsgeschwindigkeiten gemessen. Es ist bekannt, dass die Temperatur für das schnellste Wachstum höher als die für die schnellste Keimbildung liegt. [89]

Dies konnte unter dem Polarisationsmikroskop deutlich beobachtet werden. Bei stärkerer Unterkühlung bildeten sich deutlich mehr Keime, die ein geringeres Längenwachstum der Stäbchen zeigten. Zusätzlich wurde aber ein weiterer, sehr interessanter Effekt beobachtet. Mit der Höhe der Unterkühlung lässt sich nicht nur die Keimanzahl bzw. die Länge der Stäbchen kontrollieren, sondern mit der Unterkühlung konnte auch die Orientierung der Stäbchen beeinflusst werden. Bei geringer Unterkühlung wurde ausschließlich eine parallele Orientierung der Stäbchen zur Glassubstratoberfläche beobachtet und bei einer Unterkühlung mit 10 K/min tauchten überwiegend Hexagone auf, was auf eine homeotrope Orientierung der Stäbchen schließen lässt (vgl. S. 53).

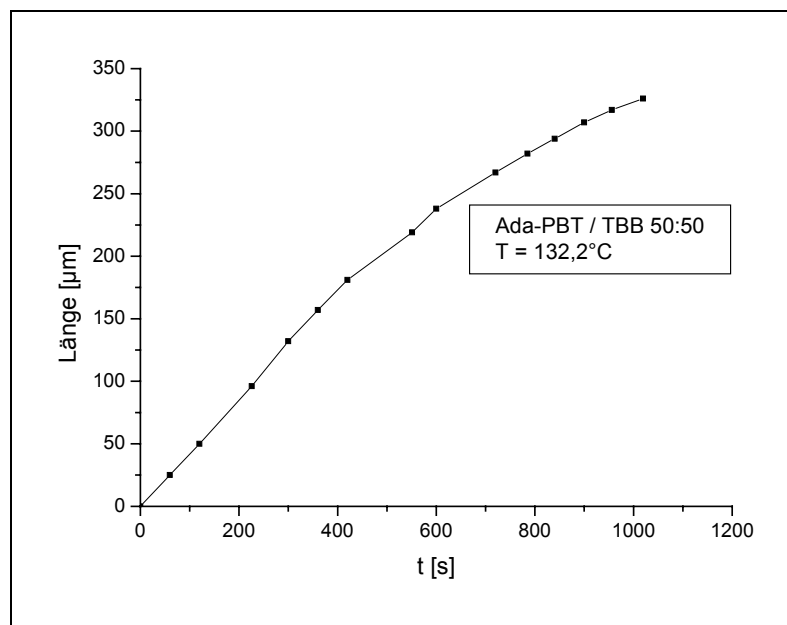


Abbildung C.11 : Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit von Ada-PBT / TBB bei 132,2°C

Wie in Abbildung C.11 zu sehen ist, ergibt sich bei konstanter Temperatur eine lineare Zeitabhängigkeit des Stäbchenwachstums. Der Durchmesser der Hexagone bleibt während dieser Zeit konstant bei $\sim 40 \mu\text{m}$.

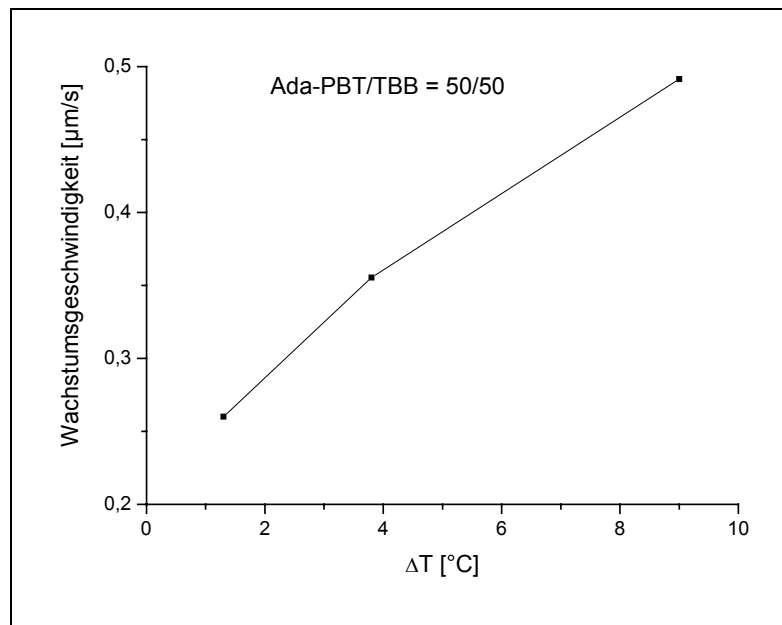


Abbildung C.12: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen in Abhängigkeit der Unterkühlung

Wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen in Abhängigkeit von der Höhe der Unterkühlung ($\Delta T = T_i - T$) betrachtet (Abbildung C.12), so beobachtet man bei tieferen Temperaturen ein schnelleres longitudinales Wachstum. Beide Beobachtungen entsprechen dem einfachen Keimbildungsmodell.

Da die Gibbs-Oberflächenenergie ΔG_σ als positiver Term in ΔG eingeht, werden sich die Moleküle unter Ausbildung einer möglichst geringen Oberfläche bei der Strukturbildung zusammenlagern. Aufgrund dieser Oberflächenenergieminimierung sind unter dem Polarisationsmikroskop Vertiefungen oder Erhöhungen innerhalb der Hexagone zu erkennen (Abbildung C.13).

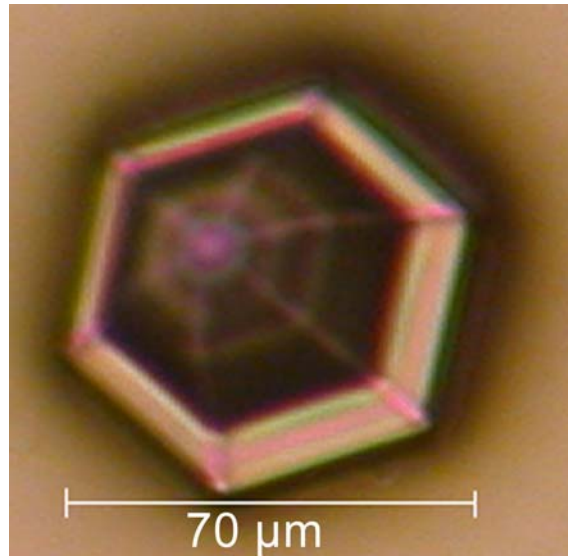


Abbildung C.13: Ideales Hexagon von Ada-
PBT / TBB = 50:50 bei
 $T = 127,5^{\circ}\text{C}$

In Abbildung C.13 ist der Querschnitt eines senkrecht zur Substratoberfläche gewachsenen Stäbchens zu sehen. Man erkennt deutlich die hexagonale Symmetrie.

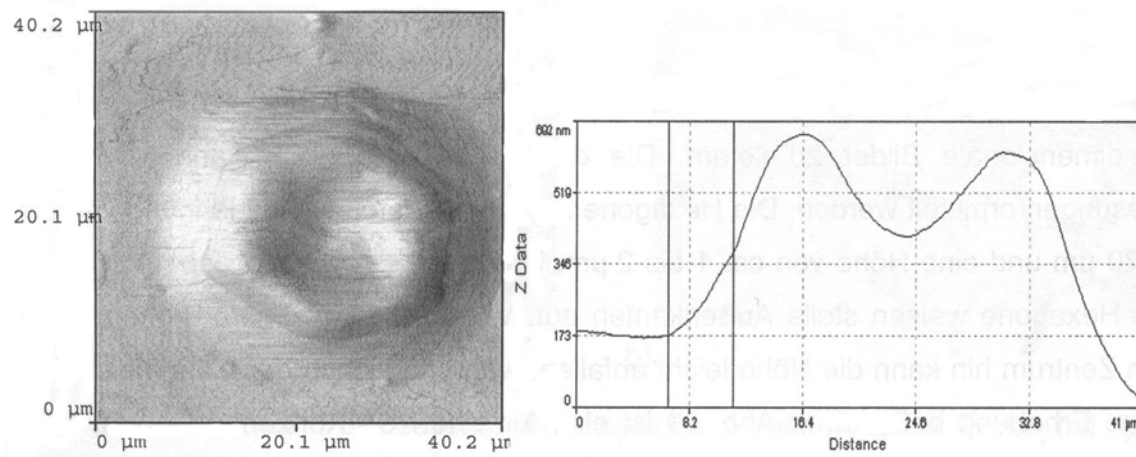


Abbildung C.14 : AFM-Aufnahme eines Hexagons und dessen Höhenprofil
(Quelle :Dissertation J. Kopitzke, Marburg 2000)

In der Literatur konnte bereits mittels Atomic Force Microscopy (AFM) ein Höhenprofil (Abbildung C.14) der Hexagone bei einem polymerdispertierten Triphenylen aufgenommen werden. [90]

3.1.2.5 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Phasen, die durch DSC oder Polarisationsmikroskopie erkennbar waren, auf ihre strukturelle Ordnung untersucht. Wie bereits erwähnt, bildet reines Ada-PBT eine Col_{ho} - und eine Col_{hp} -Phase aus. Die Zugabe des Biphenyls senkt die Klärtemperatur des Ada-PBT immer stärker, sodass ab einem Gehalt von 20 Prozent Biphenyl der $Col_{ho} \leftrightarrow Col_{hp}$ -Übergang in der DSC vollkommen verschwindet. Daher musste überprüft werden, welche Phasen in der binären Mischung ausgebildet werden. Die Röntgenmessungen bestätigen, dass bis zu einem Gehalt von 80 % Ada-PBT noch die Col_{ho} -Phase in einem schmalen Temperaturbereich zwischen $165^{\circ}C$ - $160^{\circ}C$ ausgebildet wird und bei niedrigeren Temperaturen die Col_{hp} -Phase. Die hexagonal-plastische Phase bleibt auch noch bei einem Ada-PBT-Gehalt von 30 % stabil, was man anhand des Doppelreflexes bei $2\theta = 24,9^{\circ}$ - $25,3^{\circ}$ in dem unteren Diffaktogramm erkennen kann (Abbildung C.15). Trotz der Zugabe von TBB und der damit verbundenen Erhöhung der Entropie des Systems bleibt also die höher geordnete Mesophase stabil.

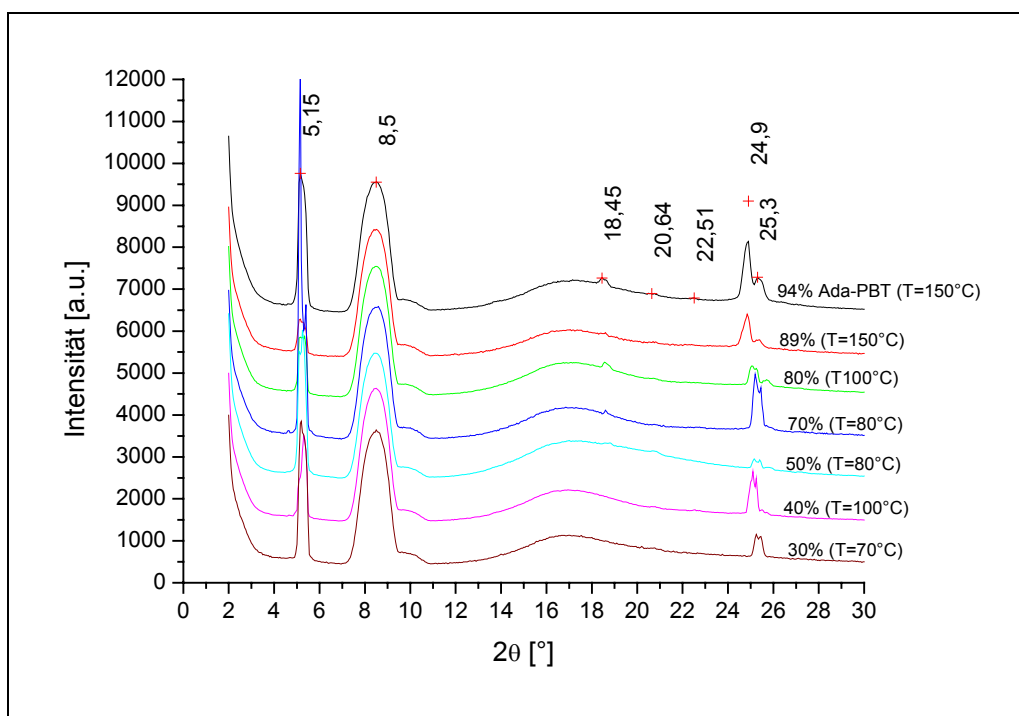


Abbildung C.15 : Röntgendiffraktogramm Col_{hp} -Phase der binären Mischung Ada-PBT / TBB

Gezeigt sind die Messkurven von einem Ada-PBT-Gehalt = 94-30 Gewichtsprozent bei der jeweiligen Messtemperatur T [°C]. Der breite Reflex bei $2\theta = 7^\circ$ - 10° stammt von dem heizbaren Probenträger.

Wie man ebenfalls anhand der Abbildung C.15 erkennen kann, liegen die in ihrer Morphologie vollkommen von der Reinsubstanz unterschiedlichen Nadeln auch in der am höchsten geordneten Col_{hp} -Phase vor. Die Netzebenenabstände und die zugeordneten Millerschen Indices können der folgenden Tabelle C-3 entnommen werden. Die nach Gleichung B-4 berechnete Gitterkonstante a_{hex} beträgt $19,8 \text{ \AA}$.

2θ [°]	d [Å]	[hkl]
5,15	17,17	[100]
18,45	4,81	[310]
20,64	4,31	[400]
22,51	3,95	[320]
24,9	3,58	[002]
25,3	3,52	[102]

Tabelle C-3 : Röntgenauswertung Ada-PBT / TBB

3.1.2.6 Orientierung

Da für Anwendungen eine definierte Orientierung der flüssigkristallinen Phase von großer Wichtigkeit ist und diskotische Materialien in der Displaytechnik und als eindimensionaler Ladungsträger eine immer größere Rolle spielen, [94] wurde die Möglichkeit einer Orientierung der neu gefundenen Phasentextur durch Aufbringen auf eine Orientierungsschicht untersucht. Eine Orientierung durch herkömmlichen Methoden, wie über mechanisch gestreckte oder gebürstete Polymere, ist bei diskotischen Flüssigkristallen nicht möglich. Daher wurde eine 2-3 nm dicke Teflon-Orientierungsschicht [95] auf ein Trägermaterial aufgebracht und die Orientierung in der sich darüber befindlichen Flüssigkristallschicht optisch durch das Polarisationsmikroskop, sowie durch Messungen des linearen Dichroismus untersucht.

Die folgende polarisationsmikroskopische Aufnahme (Abbildung C.16) zeigt, dass sich die Nadeln einer Ada-PBT / TBB – Mischung auf einer mikrostrukturierten Teflonschicht orientieren lassen.

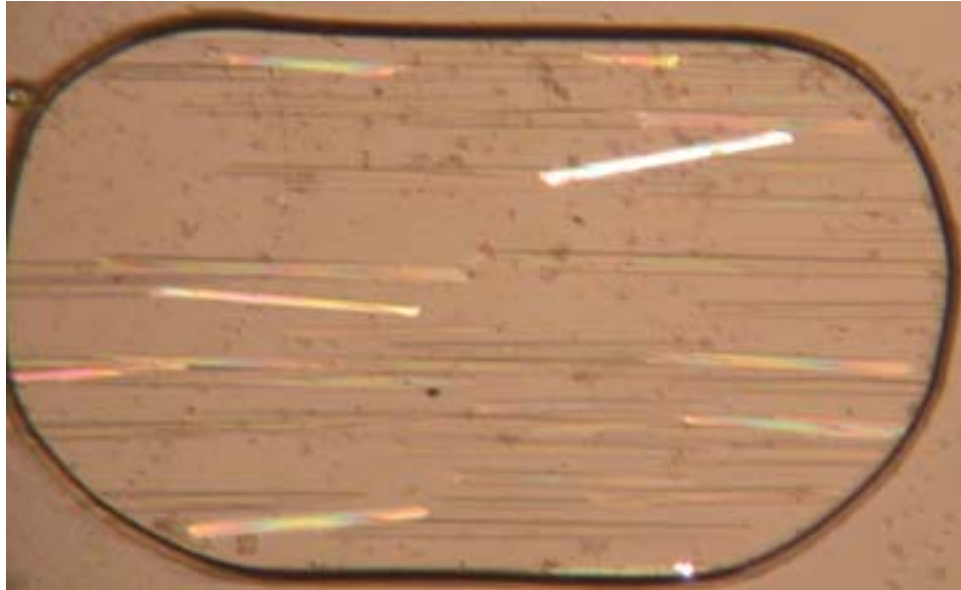


Abbildung C.16 : Binäre Mischung von Ada-PBT / TBB im Verhältnis
52 : 48 auf Teflon-Orientierungsschicht

Dabei zeigt ein durch Spincoating aus einer zweiprozentigen Chloroform-Lösung hergestellter Film noch keine Nadeln. Diese entstehen erst durch Abkühlen aus der isotropen Schmelze.

Weiterhin bilden sich bei diesem Versuch keine Hexagone aus, die ohne die orientierte Teflon-Schicht entstanden waren, weil auf der Teflonschicht keine homeotrope Orientierung stattfindet. Dies ist ein weiterer Beleg, dass die Hexagone einer parallelen Ansicht der Nadellängsachse entsprechen.

3.1.2.7 Linearer Dichroismus

Die auf den Teflonschichten durch Dropcasting und Spincoating aufgetragenen Ada-PBT / TBB-Schichten wurden durch Messung des linearen Dichroismus auf ihre Orientierung hin untersucht. Dabei wurde ein selbst gebautes Spektrometer mit einer XBO-Lampe und Gittermonochromatoren verwendet, das in der unteren Abbildung C.17 skizziert ist. Vor und hinter der Probe befand sich jeweils ein Glan-Taylor-Polarisator im Absorptionsstrahlengang.

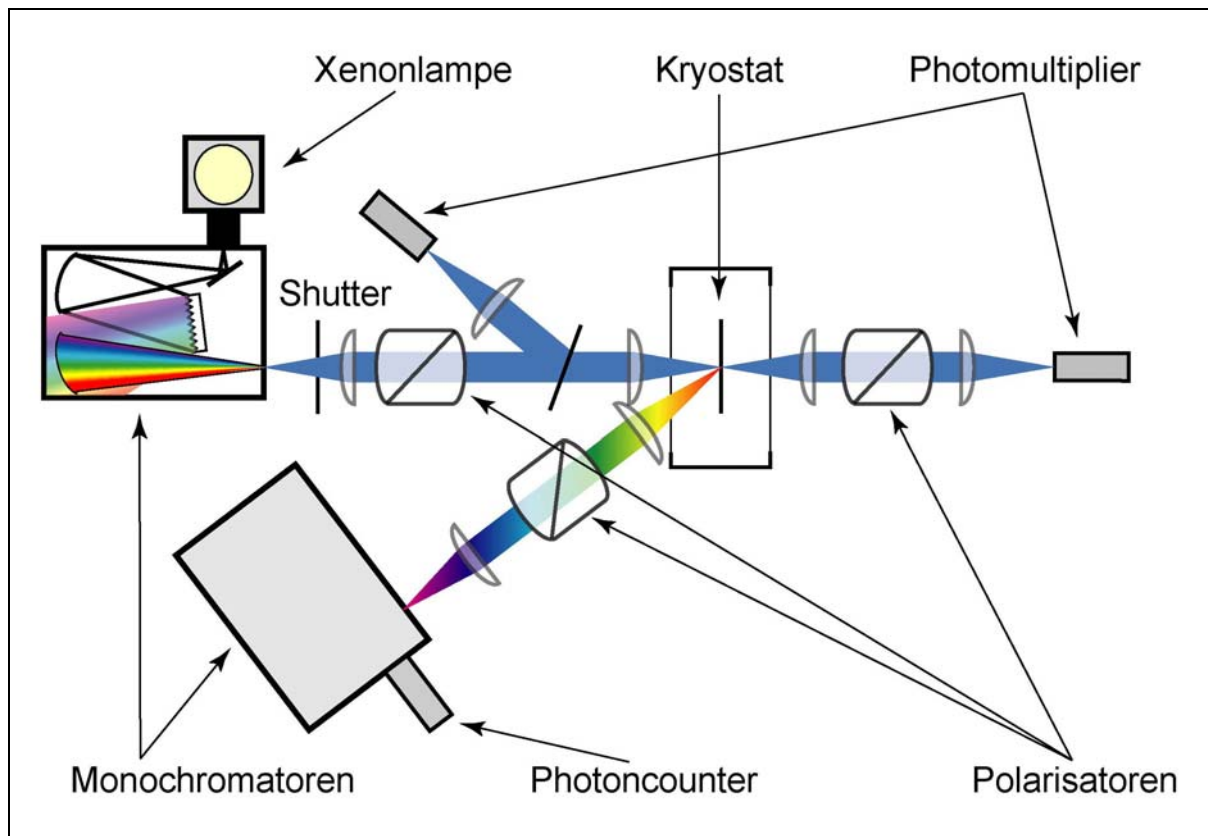


Abbildung C.17 : Skizze des selbstgebauten Spektrometers für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen (Quelle : Dissertation A. Bayer, Marburg 2003)

Die durch Spincoating aufgeschleuderten, 100 nm dünnen Filme wurden mit verschiedenen Spincoating-Parametern hergestellt. Filme, die mit geringerer Umdrehungsgeschwindigkeit als die üblichen 2000 U/min aufgeschleudert wurden, besitzen bereits ohne Tempern der Probe eine Orientierung. Bei zu hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten haben die Kolumnen anscheinend nicht genügend Zeit sich in den Teflonrillen zu orientieren. Daher sind auch die durch Dropcasting präparierten Filme bereits orientiert.

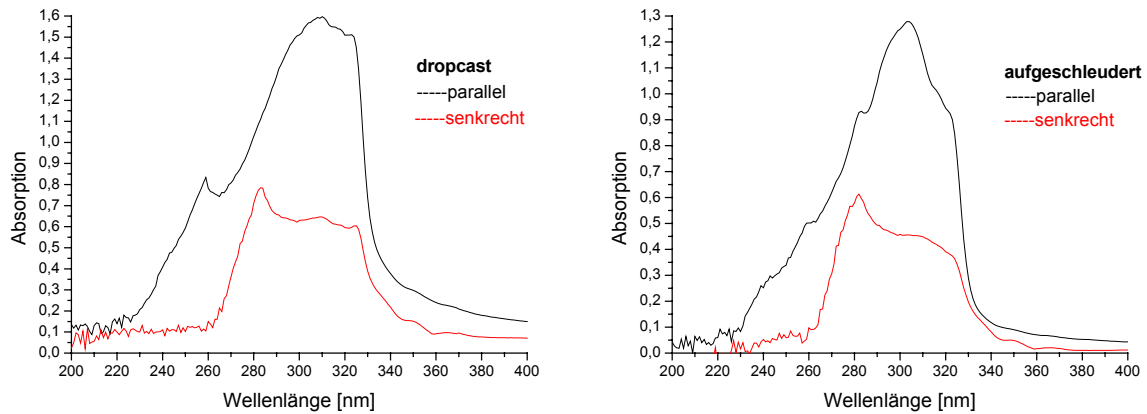


Abbildung C.18 : Linearer Absorptionsdichroismus bei binärer Mischung Ada-PBT
/ TBB = 50:50

Bei den gemessenen Absorptionsspektren (Abbildung C.18) wurde ein linearer Dichroismus im Verhältnis von 3:1 gefunden. In der Literatur sind noch höhere Dichroismenverhältnisse gefunden worden, die durch Tempern der Probe noch stark erhöht wurden. [95] Das Verhältnis konnte auch durch Tempern und durch Erhitzen über T_i (Ausbildung der Nadeln ; s. Abbildung C.16) nicht verbessert werden, was auf Schwächen des optischen Aufbaus und die nicht optimierten Präparationsparameter zurückzuführen ist.

3.1.3 Diskussion

Wie aus den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen und den Übergangsenthalpien ersichtlich ist, bildet Ada-PBT mit TBB ein eutektisches Gemisch, wofür es die folgenden eindeutigen Hinweise gibt :

- 1) Breiter Übergangsbereich des Mischungssystems
- 2) Die Übergangsenthalpie $I \leftrightarrow Col$ des Ada-PBT ändert sich nur innerhalb gewisser Fehlertoleranzen \rightarrow die Mesophase besteht nur aus Ada-PBT

Dies ist nach bestem Wissen, das erste gefundene Eutektikum an einer kolumnar, hexagonal-plastischen Phase eines Diskoten.

Aus der Literatur ist bisher nur ein eutektisches Verhalten binärer Systeme zweier nematischer Phasen aus calamitischen und diskotischen Molekülen bekannt. [96] Aus theoretischen Berechnungen ist bekannt, dass die Kolumnen der diskotischen Phase eine senkrechte Orientierung zur Längsachse des Kalamiten aus geometrischen Gründen bevorzugen. [97,98,99]

Mit zunehmendem Gehalt an TBB sinkt die Klärtemperatur des Ada-PBT analog zu einer Schmelzpunktserniedrigung. Beträgt der Anteil des zugesetzten Biphenyls mehr als 80 Gewichtsprozent, so ist eine Mesophase des Ada-PBT unter dem Polarisationsmikroskop nicht mehr zu beobachten, da sich der Mesophasenbereich mit der Kristallisation des Biphenyls überschneidet. In den DSC-Messungen ist der Mesophasenbereich aufgrund seiner geringen Wärmetönung nur bis zu einem Verhältnis von 50 : 50 zu beobachten.

Aussagen zum Einfluß auf den Glasübergang von Ada-PBT lassen sich aus den DSC-Messungen nicht machen, da bereits in der Reinsubstanz die Glasstufe kaum detektierbar war. Innerhalb der isotropen Flüssigkeit müsste sich der Glaspunkt gegenüber den Reinkomponenten geändert haben. Unterhalb der Klärtemperatur bildet aber aufgrund des eutektischen Verhaltens reines Ada-PBT den flüssigkristallinen Bereich, in dem also der Glaspunkt dem des reinen Ada-PBT von $T_g = 80^\circ\text{C}$ entsprechen muß. [100]

Man erkennt eine lineare Annäherung von T_i an den Glaspunkt des Ada-PBT mit $T_g = 80^\circ\text{C}$. Daher wird bei niedrigem Ada-PBT-Gehalt die Ausbildung der Mesophase kinetisch unterdrückt. Thermodynamisch gesehen müsste sich eine Mesophase ausbilden, was aber aufgrund der kinetischen Hemmung in der Nähe des Glaspunktes verhindert wird.

3.2 Mischung HBT / TBB

3.2.1 Verhalten der Reinstoffe

HBT bildet als einzige flüssigkristalline Phase die Col_{hp} -Phase zwischen 90°C und 146°C während des Aufheizens aus und geht unterhalb 90°C in eine kristalline Phase über. Die Kristallisation ist stark unterkühlbar, wie man an der Lage des Peaks bei $T_k = 79^\circ\text{C}$ in der Abkühlkurve und der starken Nachkristallisation zwischen $T = 50^\circ\text{C}$ - 30°C erkennen kann (Abbildung C.19).

Die Übergangsenthalpie $I \leftrightarrow Col_{hp}$ beträgt 29 Jg^{-1} und die Kristallisationswärme in der Aufheizkurve liegt mit 34 Jg^{-1} in der selben Größenordnung (Abkühlkurve bei $T = 79^\circ\text{C}$, $\Delta H = 4 \text{ Jg}^{-1}$), woran man die starke Kristallisationsneigung des HBT erkennt.

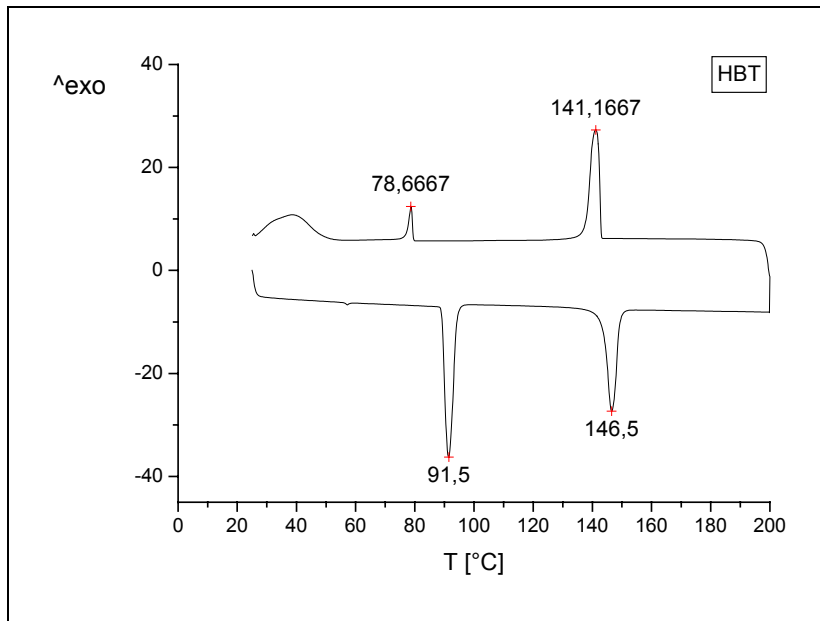


Abbildung C.19 : DSC-Messung HBT

HBT bildet in der flüssigkristallinen Phase eine Mosaikstruktur mit sehr großen Domänen aus, in denen die Kolumnen jeweils in eine andere Richtung orientiert sind (Abbildung C.20).

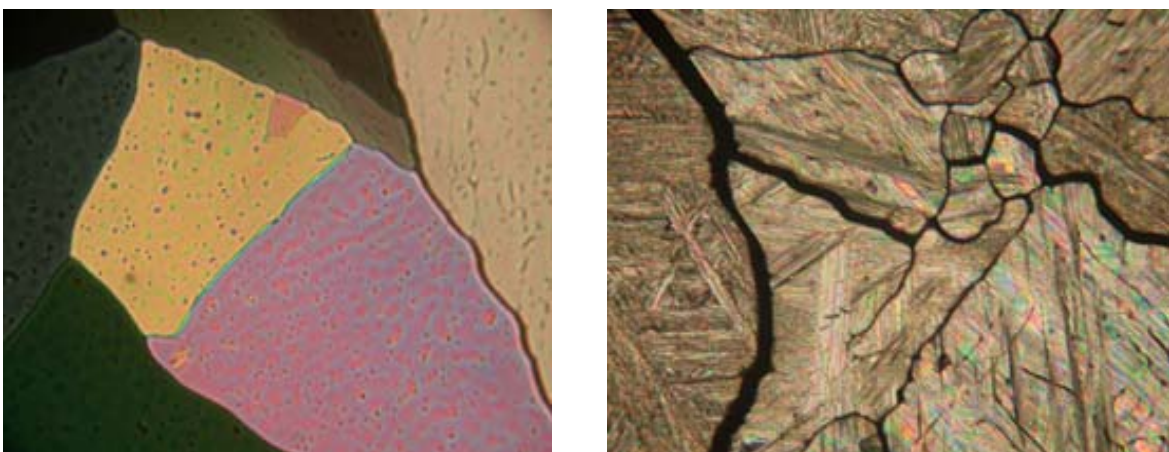


Abbildung C.20 : HBT in der Col_{hp} -Phase bei $136,5^\circ\text{C}$ und kristallin bei 53°C

3.2.2 Verhalten der binären Mischung

3.2.2.1 Phasendiagramm

Auch hier soll zunächst das Phasendiagramm (Abbildung C.21) der Übersichtlichkeit halber vorgestellt werden. Im Folgenden werden dann die experimentellen Ergebnisse diskutiert, die zu diesem Phasendiagramm geführt haben.

Der rot markierte Bereich wurde extrapoliert, da sich die Übergangstemperaturen im DSC überlappen oder aufgrund geringer Wärmetönung nicht mehr detektierbar waren. Die schwarzen Linien entsprechen dem Abkühl- und die blau gestrichelten Linien dem Aufheizzyklus.

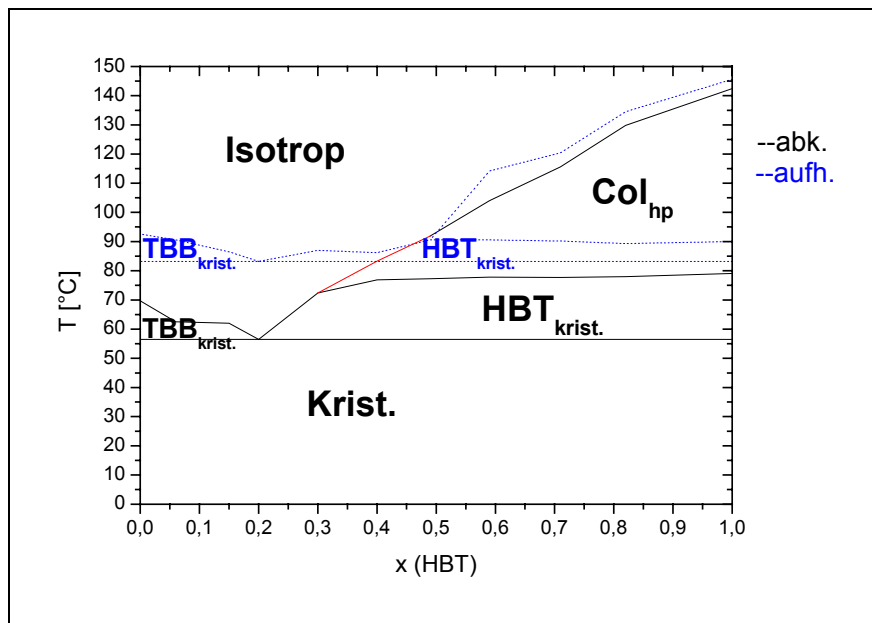


Abbildung C.21 :Phasendiagramm der binären Mischung HBT / TBB

Bis zu einem Molverhältnis von HBT / TBB = 0,2:0,8 fällt die Klärtemperatur des HBT bzw. die Schmelztemperatur des TBB linear ab. Bei diesem Verhältnis bildet die Mischung ein Eutektikum aus.

Bis zu einem HBT-Molgehalt von 0,3 liegt die isotrope Phase nur mit den kristallinen Phasen des reinen HBT bzw. des reinen TBB und dem Eutektikum der beiden im Gleichgewicht vor.

Bei einem höheren Molgehalt an HBT als 0,3 bildet HBT noch zusätzlich einen Mesophasenbereich zwischen der isotropen und kristallinen Phase aus. Die flüssigkristalline Phase des HBT liegt in der kolumnar, hexagonal-plastischen Struktur vor.

Im Aufheizzyklus zeigt das Eutektikum eine Schmelztemperatur von $T_E = 83,2^\circ\text{C}$. Bis zu einem HBT-Gehalt von $x = 0,5$ liegt das Eutektikum und die kristalline Phase des HBT bzw. TBB nur mit der isotropen Phase im Gleichgewicht vor. Bei einem höheren HBT-Gehalt bildet HBT noch eine Col_{hp} -Phase aus.

3.2.2.2 DSC-Untersuchungen

Hexabutoxytriphenylen (HBT) und Tetrabutoxybiphenyl (TBB) (s. Tabelle C–4) liegen beide unterhalb von 80°C bzw. 70°C bei einer Abkühlrate von 10 K/min kristallin vor, wobei die Kristallisation bei beiden stark unterkühlbar ist, was zu einem amorphen Zustand führt.

Bei Zugabe von TBB zu dem Triphenylen kann ein starkes Absinken der Klärtemperatur des HBT beobachtet werden. Dabei sinkt die Klärtemperatur T_i des Triphenylens um jeweils ca. 12 K pro Zugabe von zehn Gewichtsprozent TBB. Da die Kristallisationstemperatur des HBT annähernd bei 80°C bleibt, schränkt dies den Mesophasenbereich erheblich ein, bis dieser bei einem Molverhältnis von HBT / TBB = 0,3:0,7 vollkommen verschwindet. Bei einem HBT-Molgehalt von 0,4 fällt T_i mit T_k des HBT annähernd zusammen und es wird nur ein sehr kleiner Mesophasenbereich ausgebildet.

Bei niedrigeren Molverhältnissen als HBT / TBB = 0,3:0,7, wenn der Mesophasenbereich vollkommen unterdrückt wird, beginnt eine Schmelzpunktsdepression des HBT, die bei einem Molgehalt von 0,2 an HBT ihr Minimum erreicht. Dieses Verhalten deutet auf eine Nichtmischbarkeit der flüssigkristallinen Phase des HBT mit der isotropen Phase des TBB hin. Erst wenn das HBT keine Mesophase mehr ausbildet, beginnt eine Depression des Schmelzpunktes des HBT bis zu einem Minimum, dem Eutektischen Punkt.

Auch der Schmelzpunkt des TBB erreicht dort mit $T_{K(\text{TBB})} = 56,5^\circ\text{C}$ ein absolutes Minimum, was einer Schmelzpunktserniedrigung von 14 K entspricht und für ein Eutektikum an dieser Stelle spricht.

Während des Aufheizens schmilzt das Eutektikum bei $T_E = 83,2^\circ\text{C}$ und die beiden Reinstoffe gehen in einem Bereich zwischen $83,2^\circ\text{C}$ - $90,6^\circ\text{C}$ direkt in die isotrope Phase über. Erst ab einem HBT-Gehalt von $x = 0,5$ bildet das HBT eine Col_{hp} -Phase aus, bevor es in die isotrope

Phase übergeht. Die Klärtemperatur liegt während des Aufheizens um ~ 4 K höher als im Abkühlzyklus.

Anteil an HBT	Anteil an HBT	$T_{i(\text{HBT})}$ abk.	$T_{K(\text{HBT})}$ abk.	$T_{K(\text{TBB})}$ abk.	$T_{i(\text{HBT})}$ aufh.	$T_{K(\text{HBT})}$ aufh.	$T_{K(\text{TBB})}$ aufh.
[Gewichts-%]	Stoffmenge	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
100	1,00	142,4	79,1		145,6	90,0	
87,5	0,82	129,8	78,0	56,3	134,5	89,3	
78,1	0,71	115,6	77,7	59,5	120,4	90,2	
68,4	0,59	104,0	77,8	58,9	114,2	90,6	
58,8	0,49	91,9	77,3	62,2	90,6	90,6	
50,3	0,40	ca.83,1	76,9	59,0		86,2	
39,3	0,30		72,4	62,4		87,0	
27,1	0,20		56,5	56,5		83,2	83,2
21,1	0,15		61,5	62,0			86,5
8,7	0,06		62,5	62,5			90,7
0	0,00			69,7			92,6

Tabelle C-4 : Übergangstemperaturen der Mischung HBT / TBB aus der DSC

Bei Betrachtung der Übergangsenthalpien (Tabelle C-5) sieht man, dass sich ΔH_{T_K} stetig entsprechend des Anteils der Reinsubstanzen verändert, was auf ein gemeinsames Schmelzen hindeutet. Es wurde jeweils das Gesamtintegral in der Aufheizkurve betrachtet, da sich die Übergänge stark überschneiden und in der Abkühlkurve eine Unterkühlung der Schmelze stattfindet.

Anteil an HBT	Stoffmenge HBT	Stoffmenge TBB	ΔH bei $T_{i(\text{HBT})}$	ΔH bei $T_{i(\text{HBT})}$	ΔH bei T_K gesamt	ΔH bei T_K gesamt
[Gewichts-%]	[μmol]	[μmol]	[mJ]	[kJ/mol]	[mJ]	[kJ/mol]
0					631,40	57,6
8,7	0,410	6,423			388,55	56,9
21,1	1,439	8,152			430,21	44,9
27,1	1,347	5,387			325,77	48,4
39,3	2,352	5,488			338,10	43,1
50,3	2,652	3,978			297,37	44,8
58,8	2,486	2,587	16,1(34,37)	6,5(13,83)	216,45	42,7
68,4	5,493	3,817	41,0(67,95)	7,5(12,37)	330,69	35,5
78,1	3,704	1,513	36,1(46,78)	9,7(12,63)	165,88	31,8
87,7	5,794	1,272	76,8(85,78)	13,3(14,8)	172,90	24,5
100	24,697		469,0	19,0	557,2	22,6

Tabelle C-5 : Thermodynamische Auswertung der Mischung HBT / TBB aus der DSC

Die Enthalpien bei T_i wurden den Abkühlkurven entnommen, da dort eine genauere Integration möglich war. Wie man aus der Tabelle erkennen kann, fällt ΔH stark ab, obwohl bei T_i reines HBT in die Col_{hp} -Phase übergehen sollte. Berücksichtigt man aber den prozentualen Anteil an HBT, der im eutektischen Gemisch vorliegt und damit keine Mesophase mehr ausbildet, so bewegen sich die Enthalpien der Mischung bei T_i in der Größenordnung von 13 kJ/mol (Werte in Klammern), was für den Übergang reinen HBT in die flüssigkristalline Phase spricht.

3.2.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Im Reinzustand bildet HBT eine Mosaikstruktur (s. S. 67) mit einer lamellenartigen Feinstrukturierung aus. Wie bereits bei der binären Mischung Ada-PBT / TBB (vergleiche S. 45) wird die flüssigkristalline Phase und damit auch die kristalline Phase durch die Beimischung des Biphenyls in ihrer Morphologie stark beeinflusst.

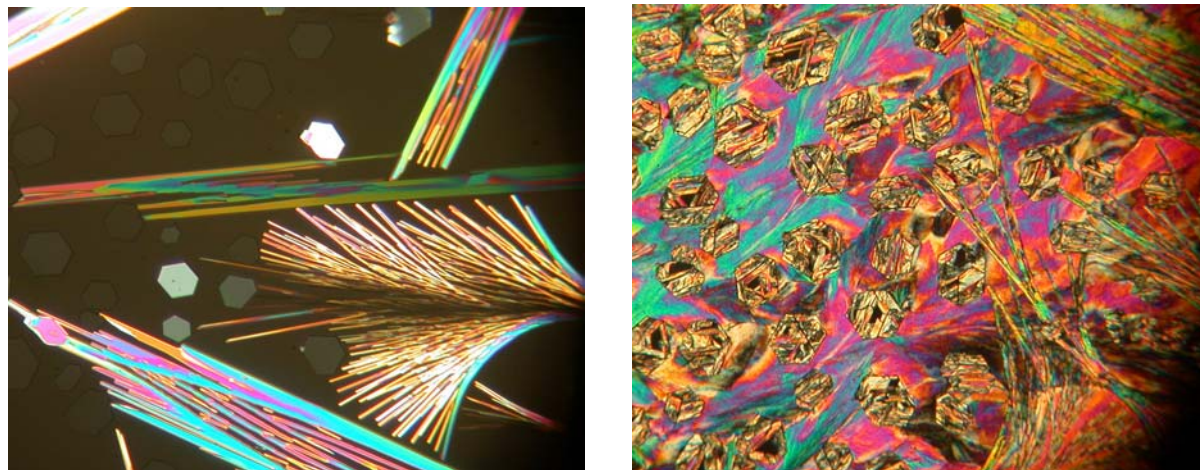


Abbildung C.22 : HBT/TBB 59%-41% in der Col_{hp} -Phase bei 78,3°C und kristallin bei 60,2°C

Man erkennt in der obigen Abbildung C.22, dass sich wie bei Ada-PBT / TBB in der Mischung eine Nadeltextur herausbildet, die auch in der kristallinen Phase erhalten bleibt. Das bedeutet, dass der Stofftransport zu den Kristallisationskeimen unabhängig von der Art der flüssigkristallinen Phase von TBB verändert wird.

In der binären Mischung konnten Nadeln mit einem Aspektverhältnis von 250 erhalten werden.

Bei Aufsicht auf die Längsachse der Nadeln erkennt man deren hexagonalen Aufbau. Entlang ihrer Längsachse zeigen die Nadeln wie bei Ada-PBT / TBB (Abbildung C.7) in der flüssig-kristallinen Phase keinerlei Doppelbrechung. In der kristallinen Phase bilden die Nadeln entlang ihrer Längsachse jedoch eine doppelbrechende Struktur aus (vgl. Abbildung C.22).

3.2.2.4 Kinetik des eindimensionalen Wachstums

Reines HBT zeigt knapp unterhalb der Klärtemperatur das durch theoretische Berechnungen nach dem Aggregationsmodell von Witten und Sander [91,92] vorhergesagte dendritische Wachstum (Abbildung C.23). [93]

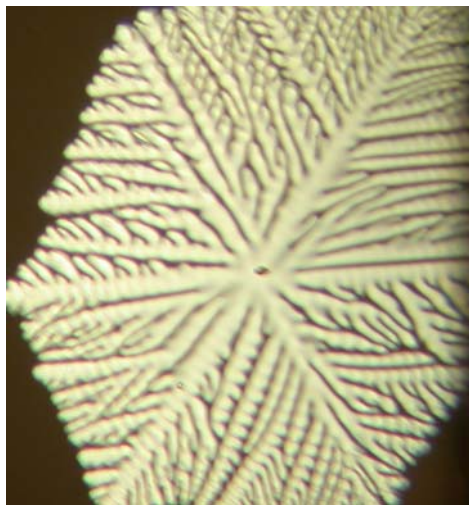


Abbildung C.23: Dendritische Textur des reinen HBT bei 143,8°C

Eine Einschränkung des dendritischen Wachstums kann durch Aufbringen des Flüssigkristalls auf Orientierungsschichten, wie z.B. Teflon, erreicht werden, was zu einer extern erzwungenen Richtungsabhängigkeit der Aggregation der Moleküle führt (Abbildung C.24).

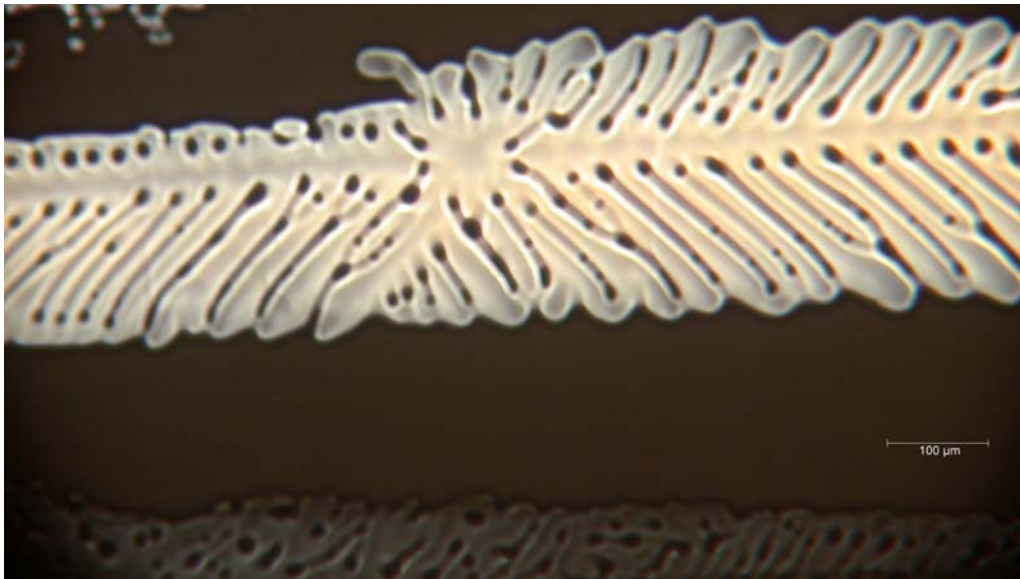


Abbildung C.24 : HBT bei 139,6°C auf Teflon-Orientierungsschicht

Mit der binären Mischung HBT / TBB ist nun eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Aggregation entdeckt worden.

Für potentielle Anwendungen ist eine möglichst hohe Ordnung und Orientierung der Struktur wünschenswert, da die Ladungsträgerbeweglichkeit direkt damit korreliert ist. [42]

Wie schon bei der binären Mischung von Ada-PBT / TBB (s. S. 51-60) beobachtet, wird die Aggregation der HBT-Moleküle durch das TBB derart beeinflusst, dass sich bei starker Unterkühlung oder bei Verringerung der Konzentration ein longitudinales Wachstum zu eindimensionalen Stäbchen ergibt. Das zur Theorie einer Änderung vom dendritischen zum longitudinalen Wachstum unter 3.1.2.4 Gesagte, ist bei der Mischung von HBT / TBB ebenso anzuwenden.

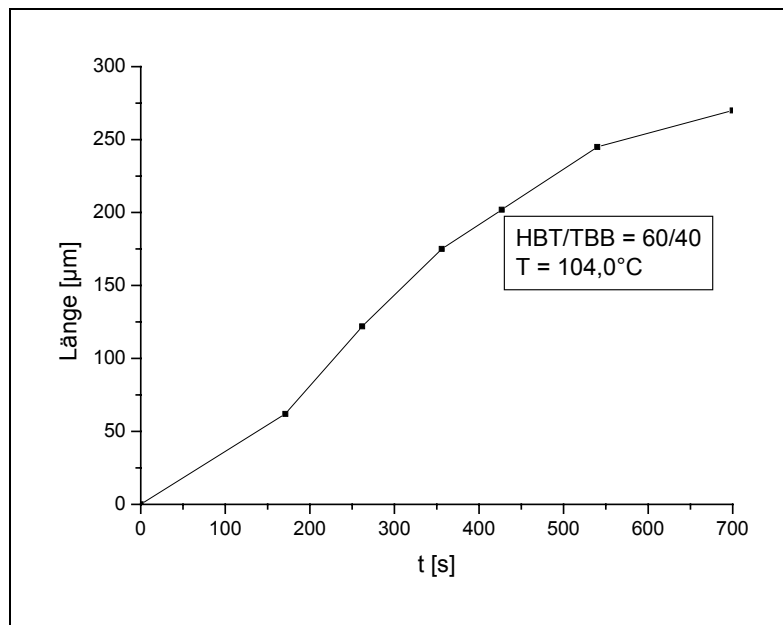


Abbildung C.25 : Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit von HBT / TBB bei 104,0°C

Bei konstanter Temperatur ergibt sich eine lineare Zeitabhängigkeit des longitudinalen Wachstums der Stäbchen (Abbildung C.25). Mit Zunahme der Unterkühlung nimmt die longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen zu (Abbildung C.26).

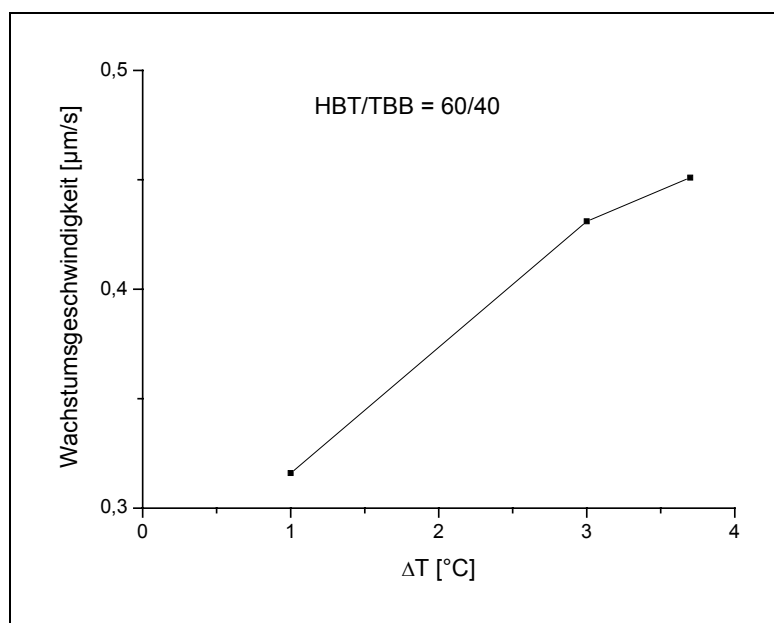


Abbildung C.26: Longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen in Abhängigkeit der Unterkühlung

Es werden ähnliche Absolutwerte der Wachstumsgeschwindigkeit wie bei der binären Mischung Ada-PBT / TBB erhalten (s. S. 59). Für die Zukunft wären Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten entlang der axialsymmetrisch zur Längsachse angeordneten Kolumnen mit Hilfe der PR-TRMC-Methode von großem Interesse.

3.2.2.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenmessungen wurden anhand der DSC-Abkühlkurven bei den jeweiligen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurden die Proben zuerst über die Klärtemperatur T_i erhitzt und danach auf die jeweilige Messtemperatur abgekühlt. Der breite Reflex bei $2\Theta = 7-10^\circ$ stammt von dem heizbaren Probenträger.

Wie die Röntgenmessungen (s. Abbildung C.27) der Mischungen HBT / TBB = 90:10 bis 60:40 zeigen, bildet das HBT weiterhin die Col_{hp} -Phase aus, bis diese bei noch höherem TBB-Gehalt vollkommen unterdrückt wird. Ab 60 Gewichtsprozent TBB fallen die Schmelzpunkte der beiden Komponenten zusammen.

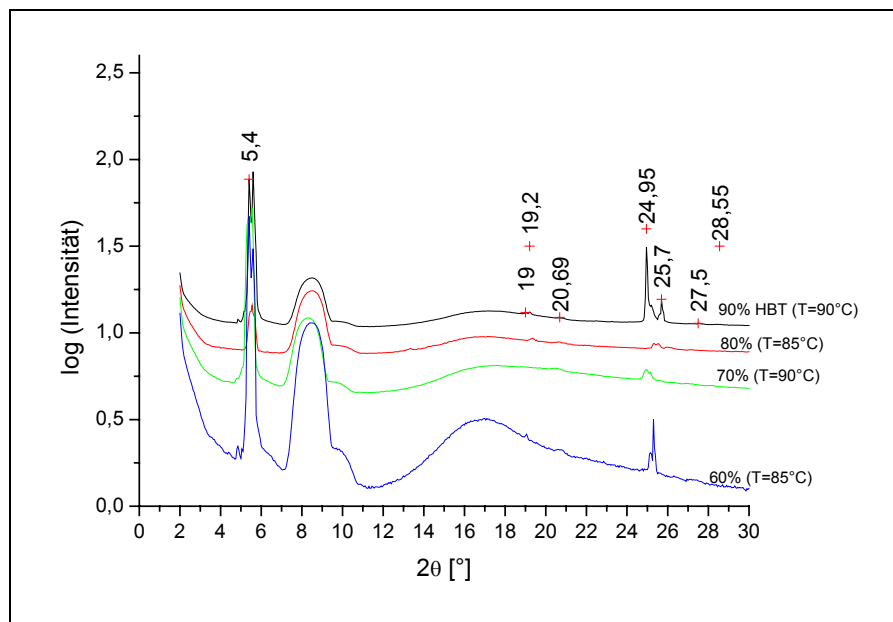


Abbildung C.27 : Röntgendiffraktogramme der Col_{hp} -Phase der binären Mischung HBT / TBB. HBT-Gehalt von 90%-60% bei der jeweiligen Meßtemperatur

Aus der unteren Tabelle C-6 kann die Zuordnung der Millerschen Indices entnommen werden. Die Gitterkonstante a_{hex} errechnet sich nach Gleichung B-4 zu 18,9 Å.

2θ [°]	d [Å]	[hkl]
5,4	16,37	[100]
19	4,67	[220]
19,2	4,62	[310]
20,69	4,29	[400]
24,95	3,57	[002]
25,7	3,47	[102]
27,5	3,24	[420]
28,55	3,13	[510]

Tabelle C-6 : Röntgenauswertung HBT / TBB

3.2.3 Diskussion

In der isotropen Flüssigkeit sind die beiden Komponenten vollkommen miteinander mischbar. Kühlt man unterhalb der Klärtemperatur T_i und weiter ab, so bilden sich unter dem Polarisationsmikroskop immer größere Bereiche mit einer anisotropen Struktur, bevor die gesamte Mischung in den kristallinen Zustand übergeht. Dies zeigt eindeutig das eutektische Verhalten der Mischung.

Die Zugabe des kristallinen TBB senkt die Klärtemperatur T_i des HBT linear ab, bis keine Mesophase mehr ausgebildet wird. Nachdem T_i und T_k des HBT zusammenfallen, kommt es zu einer Schmelzpunkterniedrigung bis zur eutektischen Zusammensetzung von HBT / TBB von 0,2 zu 0,8. Wie bereits bei dem asymmetrisch substituierten Ada-PBT beobachtet, beeinflusst das Biphenyl auch bei HBT die Morphologie der flüssigkristallinen Phase : eine Nadeltextrur wird ausgebildet.

Durch Röntgenuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass HBT im gesamten Mesophasenbereich weiterhin die Col_{hp} -Phase ausbildet.

3.3 Mischung Ada-PBT / HBT

3.3.1 Verhalten der Reinstoffe

Wie bereits unter 3.1.1 erwähnt, bildet Ada-PBT unterhalb $T_i = 187^\circ\text{C}$ eine Col_{ho} -Phase und unterhalb $T = 168^\circ\text{C}$ eine Col_{hp} -Phase aus und geht bei $T_g = 80^\circ\text{C}$ in den Glaszustand über. HBT (siehe 3.2.1) liegt unterhalb von $T_i = 146^\circ\text{C}$ in einer Col_{hp} -Phase vor und kristallisiert bei $T_k = 80^\circ\text{C}$, wobei zwischen 50°C - 30°C eine starke Nachkristallisation stattfindet.

3.3.2 Verhalten der binären Mischung

3.3.2.1 Phasendiagramm

Die binäre Mischung Ada-PBT / HBT zeigt das in Abbildung C.28 gezeigte Phasenverhalten. Die Umwandlungstemperaturen wurden den DSC-Abkühlkurven entnommen. Im Aufheizzyklus liegen die Übergangstemperaturen um 4-5 Kelvin höher (vgl. Tabelle C-7).

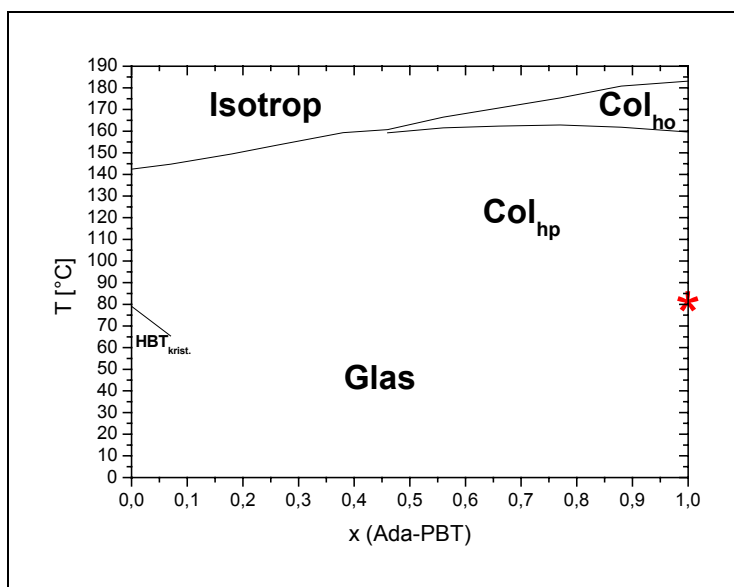


Abbildung C.28 : Phasendiagramm der binären Mischung
Ada-PBT / HBT

Beide Komponenten zeigen sowohl in der isotropen Flüssigkeit als auch in der flüssigkristallinen Phase eine homogene Mischbarkeit. Kühlt man unter die jeweilige Klärtemperatur T_i ab, so geht die gesamte Mischung in einen flüssigkristallinen Zustand über.

Bei hohem Ada-PBT-Gehalt (bis $x = 0,46$) bilden sich zwei flüssigkristalline Phasen, wie im reinen Ada-PBT, aus. Aufgrund dem kontinuierlichen Absinken von T_i mit zunehmenden HBT-Gehalt wird der Bereich der Col_{ho} -Phase immer weiter eingeschränkt, da die Übergangstemperatur $Col_{ho} \leftrightarrow Col_{hp}$ konstant bleibt. Ab einem Molenbruch von $x = 0,54$ von HBT wird wie in dem reinen HBT nur noch die Col_{hp} -Phase ausgebildet. Die Klärtemperatur T_i verläuft linear zwischen den der Reinkomponenten, was auf ein ideales Mischungsverhalten der beiden Komponenten hindeutet.

Eine Kristallisation des HBT ist ab einem Ada-PBT-Molgehalt von $x = 0,18$ nicht mehr zu beobachten.

3.3.2.2 DSC-Untersuchungen

Durch den Zusatz an HBT sinkt die Klärtemperatur des Ada-PBT stetig bis zur Übergangstemperatur in die Col_{hp} -Phase von 167°C , sodass unter einem Ada-PBT-Gehalt von 60 Gewichtsprozent keine Col_{ho} -Phase mehr ausgebildet wird (s. Tabelle C–7). Bei weiterer Zugabe an HBT sinkt daraufhin die Übergangstemperatur bis zur Klärtemperatur des reinen HBT von $T_i = 146^\circ\text{C}$.

Ada-PBT- Anteil [Gewichts-%]	Ada-PBT+HBT			HBT	Ada-PBT+HBT			HBT
	Abkühlen				Aufheizen			
	T_i	T_i	$Col_{ho} - Col_{hp}$	T_k	T_i	T_i	$Col_{ho} - Col_{hp}$	T_k
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
100	183,1		159,6		186,8		167,7	
90	180,8		161,8		184,3		168,3	
80	175,3		162,8		179,3		168,3	
69	170,7		162,3		174,8		167,3	
60	166,5		161,5		171,0		166,2	
50	160,7		159,2		164,7			
42	159,3				163,2			
29	153,5				157,7			
20	149,5				154,2			80,3
8,5	144,7			65,4 + 23,9	148,5			25,1 + 82,5
0		142,4		79,1		145,6		90,1

Tabelle C–7 : Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / HBT aus der DSC

Betrachtet man das thermodynamische Verhalten aus Sicht des HBT, ergibt sich ein neues interessantes Phänomen. HBT hat aufgrund seiner symmetrischen Substitution eine sehr große Neigung zur Kristallisation und liegt im Reinzustand unterhalb 80°C (Abkühlen, beim Aufheizen 90°C) kristallin vor. Bei Zugabe von Ada-PBT ergibt sich eine Schmelzpunktniedrigung bis zur Glas temperatur des reinen Ada-PBT von $T_g = 80^\circ\text{C}$. Bei niedrigem Ada-PBT-Gehalt kann noch eine Kristallisation (Abbildung C.29) unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden, wobei diese erst beim Wiedererwärmen bei 50°C als Nachkristallisation auftritt. Schon bei 10 % Ada-PBT-Gehalt findet nur eine geringe Kristallisation zwischen 40°C-0°C während des Abkühlens statt und ist nur durch Nachkristallisation in der Aufheizkurve der DSC-Messung detektierbar. Bei einem höheren Ada-PBT-Gehalt als 10 Gewichtsprozent ist der stark enthalpische Übergang (vgl. Tabelle C-8) zur kristallinen Phase ($\Delta H = 22,5 \text{ kJ/mol}$) des HBT nicht mehr detektierbar, d.h. die Kristallisation wird aus kinetischen Gründen unterdrückt, und die binäre Mischung liegt im amorphen Zustand vor. Polarisationsmikroskopische Beobachtungen bestätigen dies ebenso. Aus kalorimetrischen und dielektrischen Messungen war kein Übergang in den Glaszustand ersichtlich. Bei einer Mischung von Ada-PBT / HBT = 70:30 konnte eine Tieftemperaturrelaxation unterhalb – 100°C mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 27 \text{ kJ/mol}$ gefunden werden.

Betrachtet man nun die Enthalpie der Phasenübergänge (Tabelle C-8), so sieht man, dass diese immer in der selben Größenordnung von 19 kJ/mol bezogen auf die gesamte Stoffmenge liegt, was für ein gemeinsames Vorliegen der beiden Komponenten Ada-PBT / HBT in der flüssigkristallinen Phase spricht. Auch die Enthalpie des Phasenübergangs $\text{Col}_{\text{ho}} \leftrightarrow \text{Col}_{\text{hp}}$ liegt mit einer Ausnahme immer bei 2,8 kJ/mol und bestätigt somit die Annahme. Die Integration wurde teilweise durch Überlagerung der Phasenübergänge $T_i \leftrightarrow \text{Col}_{\text{ho}} \leftrightarrow \text{Col}_{\text{hp}}$ erschwert.

Anteil an Ada-PBT	Stoffmenge Ada-PBT	Stoffmenge (gesamt)	ΔH bei T_i	ΔH bei T_i	ΔH bei T_{LC-LC}	ΔH bei T_{LC-LC}
[Gewichts-%]	[%]	[μmol]	[mJ]	[kJ/mol]	[mJ]	[kJ/mol]
100	1,00	4,93	94,83	19,2	13,76	2,8
89,9	0,88	2,56	45,90	17,9	7,11	2,8
79,8	0,77	2,01	34,00	16,9	5,70	2,8
69,0	0,66	2,75	67,79	24,6	10,31	3,7
59,7	0,56	2,79	65,39	23,4	7,77	2,8
49,7	0,46	6,25	120,39	19,3		
42,0	0,38	2,87	49,48	17,3		
28,6	0,26	3,87	77,04	19,9		
20,1	0,18	5,73	105,29	18,4		
8,4	0,07	4,43	78,70	17,8		
0	0,00	24,70	469,00	19,0		

Tabelle C–8 : Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / HBT aus der DSC

3.3.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Wie bereits die DSC-Messungen zeigten, kristallisiert die binäre Mischung noch bei einem HBT-Gehalt größer als 90 Gewichtsprozent. Abbildung C.29 kann dies polarisationsmikroskopisch bestätigen.

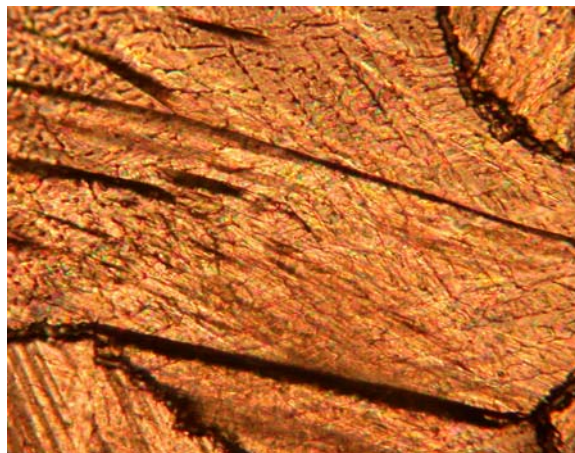


Abbildung C.29: Ada-PBT / HBT = 10/90 bei RT kristallin

Das HBT beeinflusst auch das Wachstum der hexagonalen Texturen des Ada-PBT. Außer den Texturen der Reinstoffe kann noch eine 4-zählige Symmetrie beobachtet werden, die auch in der lamellenartigen Textur des reinen HBT vorkommt (Abbildung C.30). Dies ist bereits auch

bei einem dendritischen Wachstum von Polymeren in Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet worden. Die Dendrite wachsen dabei entlang den kristallographischen Achsen a und b. [101]

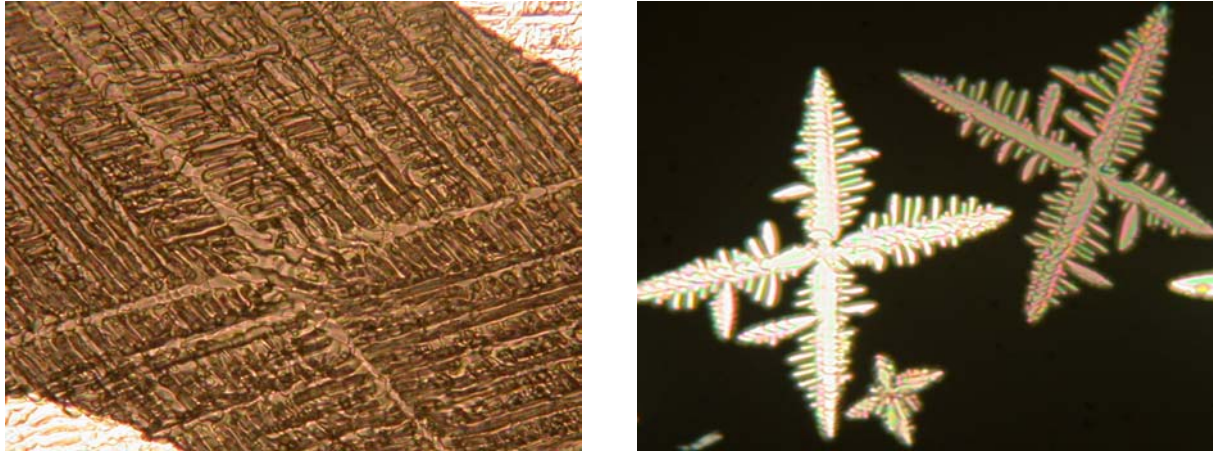


Abbildung C.30 : Tetragonales Wachstum von Ada-PBT / HBT = 10/90 bei 144,5°C und Ada-PBT / HBT = 80/20 bei 152°C

Die Kristallisationsneigung der binären Mischung wurde anschließend auch röntgenographisch untersucht.

3.3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Da aus den vorherigen Untersuchungen keine Aussage über die Art der ausgebildeten Phasen in der binären Mischung Ada-PBT / HBT getroffen werden kann, wurden die verschiedenen Mischungen im Temperaturbereich der DSC-Messungen durch Röntgenbeugung untersucht. Die binäre Mischung Ada-PBT / HBT bildet auch die Col_{hp} -Phase aus (Abbildung C.31), wobei die Stärke der Ausbildung des Doppelreflexes bei $2\theta \sim 25^\circ$ von der Abkühlrate und der Röntgendauer abhängt.

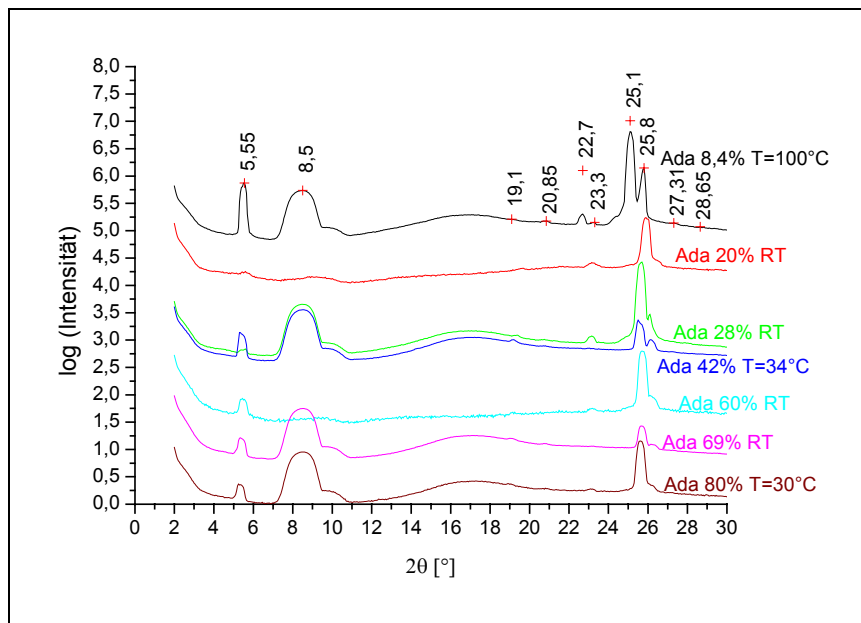


Abbildung C.31 : Röntgendiffraktogramme Ada-PBT / HBT in der Col_{hp} -Phase

Die Reflexlagen und die dazugehörige (hkl)-Zuordnung ist in Tabelle C-9 aufgeführt.

2θ [°]	d [Å]	[hkl]
5,55	15,93	[100]
19,1	4,65	[220]
20,85	4,26	[310]
22,7	3,92	[400]
23,3	3,82	[320]
25,1	3,55	[002]
25,8	3,45	[102]
27,31	3,27	[420]
28,65	3,12	[510]

Tabelle C-9 : Röntgenauswertung der Col_{hp} -Phase von Ada-PBT / HBT

Bei den Mischungen mit einem höheren Ada-PBT-Gewichtsanteil als 50 % kann auch die Ausbildung der Col_{ho} -Phase röntgenographisch bestätigt werden.

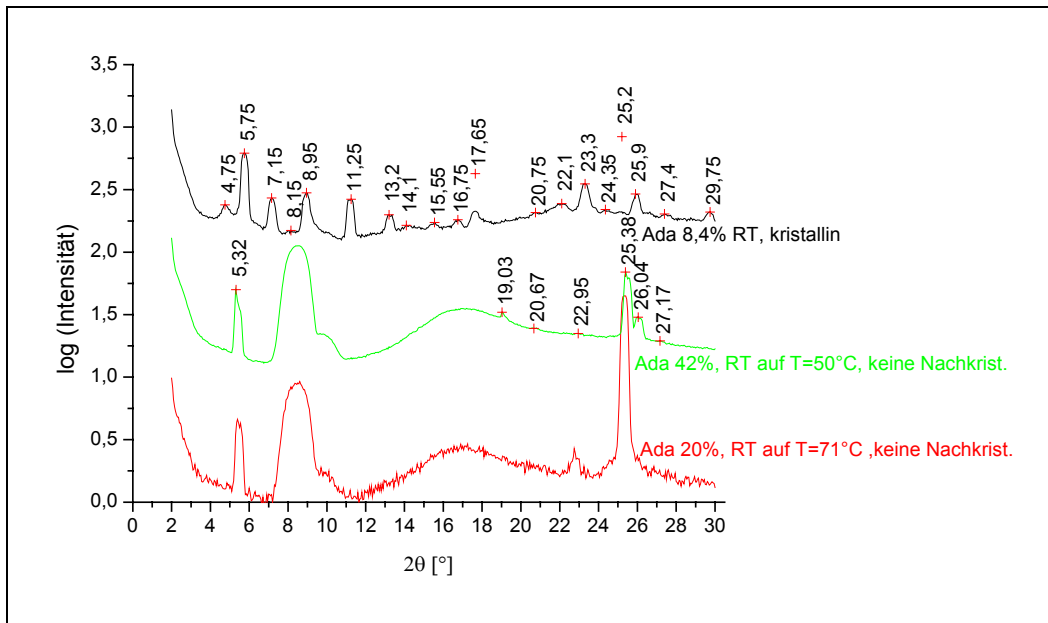


Abbildung C.32 : Röntgendiffraktogramme Ada-PBT / HBT, Kristallisation bzw. deren Unterdrückung

Da mittels DSC-Messung kein Kristallisationspeak (außer Mischung mit höchstem HBT-Gehalt) in der binären Mischung detektierbar war, wurde dies durch Röntgenmessungen untersucht. Bei einem Ada-PBT-Gehalt von 8,4 % ($x = 0,07$) konnte mittels Röntgen noch eine starke Kristallisation bei Raumtemperatur bzw. Nachkristallisation bei 50°C gefunden werden, wohingegen die Mischungen mit einem Ada-PBT-Gehalt von 20 bzw. 42 Gewichtsprozent selbst bei erhöhter Temperatur keinerlei Neigung zur Nachkristallisation besitzen, wie die Röntgendiffraktogramme der Abbildung C.32 eindeutig zeigen. Charakteristisch für eine Kristallisation ist nicht nur eine große Anzahl an zusätzlichen Reflexen gegenüber der LC-Phase, sondern auch das Verschwinden des (001)-Reflex bei $2\theta = 25,4^\circ$, wie man anhand der schwarzen Kurve erkennen kann. Der breite Reflex bei $2\theta = 8,5$ stammt vom heizbaren Probenenträger.

3.3.2.5 Linearer Dichroismus an orientierten Proben

Die binäre Mischung wurde auf eine Teflon-Orientierungsschicht durch Spincoating aus einer zweiprozentigen Lösung mit 2000 U/min aufgeschleudert. Als Beispiel ist eine 80:20 Mischung von Ada-PBT / HBT in Abbildung C.33 gezeigt.

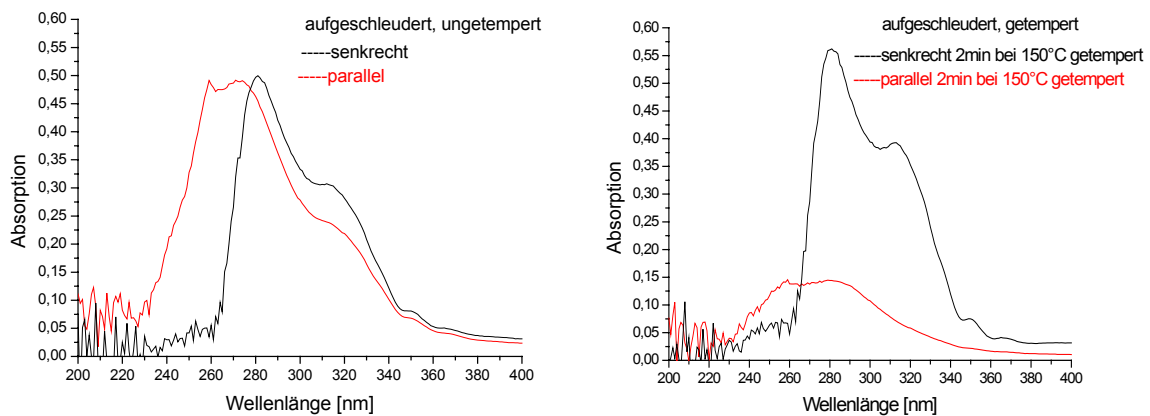


Abbildung C.33 : Absorptionsdichroismus an Ada-PBT / HBT 80:20

Man kann in der linken Abbildung erkennen, dass sich die Absorption der ungetemperten Probe parallel und senkrecht zu den Kolumnen bei den gewählten Spincoatparametern nicht unterscheidet (vgl. 3.1.2.7). Nach Tempern der Probe knapp unterhalb von T_i wurde ein linearer Absorptionsdichroismus im Verhältnis von 4:1 erhalten.

Der Ordnungsparameter S errechnet sich nach folgender Gleichung

$$S = \frac{E_{\perp} - E_{\parallel}}{E_{\perp} + 2E_{\parallel}} \quad (\text{Gleichung C-4})$$

für die in Abbildung C.33 gezeigte Mischung Ada-PBT / HBT 80:20 zu $S = 0,5$.

3.3.3 Diskussion

Die beiden Komponenten Ada-PBT und HBT zeigen sowohl in der isotropen als auch in der flüssigkristallinen Phase eine homogene Mischbarkeit, was aufgrund des ähnlichen molekularen Aufbaus erwartet werden konnte.

Die Klärtemperatur T_i verändert sich linear zwischen denen der beiden Reinkomponenten. Dies deutet auf ein ideales Mischungsverhalten in beiden Phasen hin.

Die binäre Mischung Ada-PBT / HBT bildet wie ihre Reinkomponenten die Col_{hp} -Phase aus. Da mit zunehmenden HBT-Gehalt die Klärtemperatur sinkt, die $Col_{ho} \leftrightarrow Col_{hp}$ -Übergangstemperatur aber gleich bleibt, bildet die Mischung, wie auch das reine Ada-PBT, nur bei hohem Ada-PBT-Gehalt auch eine Col_{ho} -Phase aus.

Das im Reinzustand kristallisierende HBT liegt in der Mischung im amorphen Zustand vor, d.h. die starke Kristallisation ($\Delta H = 22,6$ kJ/mol) wird vollkommen unterdrückt, außer bei einem höheren HBT-Gehalt als ~ 90 Molprozent. Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop bestätigen dabei die DSC-Messungen. Dies könnte mit dem in der Nähe der Kristallisation des HBT liegenden Glasübergang der Mischung zusammenhängen. Thermodynamisch gesehen könnte sich eine kristalline Phase bilden, jedoch wird sie durch den Glasübergang kinetisch unterdrückt.

Die Möglichkeit einer Unterdrückung der Kristallisation ist anwendungstechnisch von höchstem Interesse, da für die meisten Anwendungen ein mechanisch stabiler Glaszustand erforderlich ist.

Es konnte auch gezeigt werden, dass eine Orientierung der binären Mischung auf einer Teflonschicht möglich ist. Dabei wurde ein linearer Absorptionsdichroismus im Verhältnis von 4:1 erhalten.

3.4 Mischung Ada-PBT / m-NO₂-PBT

3.4.1 Verhalten von reinem m-NO₂-PBT

Das erstmals synthetisierte, diskotische m-NO₂-PBT bildet unterhalb von 190°C eine Col_{ho}-Phase aus und geht bei 86,8°C mit sehr geringer Übergangsenthalpie ($\Delta H = 141,3 \text{ J/mol}$) in eine Col_{hp}-Phase mit Überstruktur über. Der Glasübergang ist aus der DSC nicht ersichtlich. Daher wurden zusätzliche Messungen der dielektrische Relaxation (Abbildung C.34) durchgeführt.

Der Phasenübergang bei $\sim 87^\circ\text{C}$ ist deutlich als Sprung von ϵ'' zu erkennen. Darunter zeigt sich bei tieferen Temperaturen eine Relaxation, die einen Glasübergang von $T_g = -54,8^\circ\text{C}$ ergeben würde. Da aber bei dem Homologen p-NO₂-PBT ein Glasübergang von $T_g = 48,4^\circ\text{C}$ ermittelt wurde (vgl. S. 96) und es aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit keinen derart großen Unterschied geben darf, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Tieftemperaturrelaxation des m-NO₂-PBT.

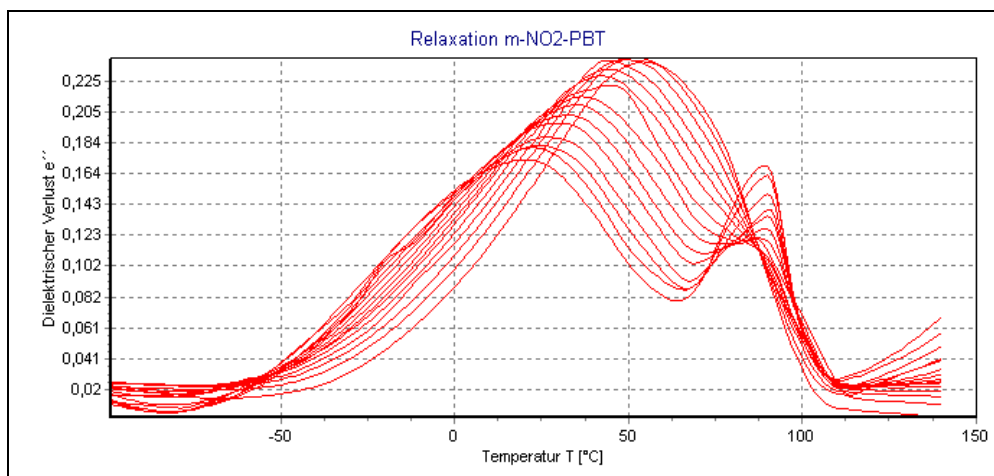


Abbildung C.34 : Dielektrische Relaxation von m-NO₂-PBT

Die flüssigkristalline Phase des m-NO₂-PBT wurde durch Röntgendiffraktometrie untersucht. Wie die Röntgenmessungen (Abbildung C.35) zeigen, konnte der schwach enthalpische Übergang des m-NO₂-PBT als ein Übergang zwischen der Col_{ho}- und der Col_{hp}-Phase identifiziert werden. Der Übergang zwischen diesen beiden Mesophasen kann auch unter dem

Polarisationsmikroskop beobachtet werden, wie in Abbildung C.39 zu sehen ist. Der Reflex bei $2\theta = 2,95^\circ$ entspricht dem doppelten Netzebenenabstand des (100)-Reflexes, was auf die Ausbildung einer Überstruktur zurückzuführen ist.

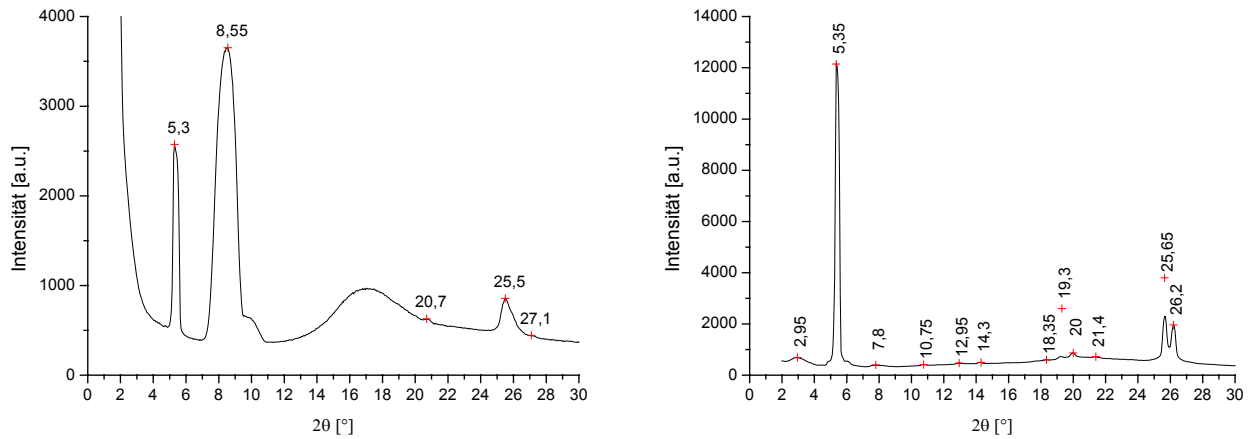


Abbildung C.35 : Röntgendiffraktogramm von m-NO₂-PBT in der Col_{ho}-Phase bei 90°C und in der Col_{hp}-Phase bei 60°C mit Überstruktur nach Aufschmelzen; der Reflex bei $2\theta = 8,55$ in der Col_{ho}-Phase stammt vom Probenträger

Auch bei erhöhter Temperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ zeigt sich über einen längeren Zeitraum im Gegensatz zu seinem Pentyloxy-Homologon keine Nachkristallisation. [28]

Die entsprechenden Netzebenenabstände und Zuordnungen der Millerschen Indices zu den Röntgenreflexen sind aus der folgenden Tabelle C-10 ersichtlich. Die nach Gleichung B-4 berechnete Gitterkonstante beträgt in der Col_{ho}-Phase $a_{\text{hex}} = 19,3 \text{ \AA}$ und in der Col_{hp}-Phase $a_{\text{hex}} = 19,1 \text{ \AA}$.

Col _{ho} (T=90°C)			Col _{hp} (T=60°C)		
2θ [°]	d [Å]	[hkl]	2θ [°]	d [Å]	[hkl]
			2,95	29,96	[1/2 0 0]
5,3	16,70	[100]	5,35	16,53	[100]
8,55	10,35	Heizträger	7,8	11,34	[1½ 0 0]
			10,75	8,23	[200]
			12,95	6,84	[210]
			14,3	6,20	[300]
			18,35	4,84	[220]
			19,3	4,60	[310]
20,7	4,29	[400]	20	4,44	[400]
			21,4	4,15	[320]
25,5	3,49	[001]	25,65	3,47	[002]
			26,2	3,40	[102]
27,1	3,29	[420]			
27,25	3,27	[510]			

Tabelle C-10: Auswertung Röntgendiffraktogramme des reinen m-NO₂-PBT

Überstrukturen wurden auch schon bei anderen asymmetrischen Triphenylenderivaten gefunden. Allerdings hatten diese einen wesentlich größeren Säurerest, wie z.B. Naphthalinoat, Fluorenonester oder Adamantanoat. [28] Orientieren sich die Substituenten des asymmetrischen Triphenylkerns alle in dieselbe Richtung, so wird auch die Kolumne asymmetrisch. Mögliche Orientierungen der Kolumnen unter Ausbildung der Überstruktur sind in Abbildung C.36 gezeigt.

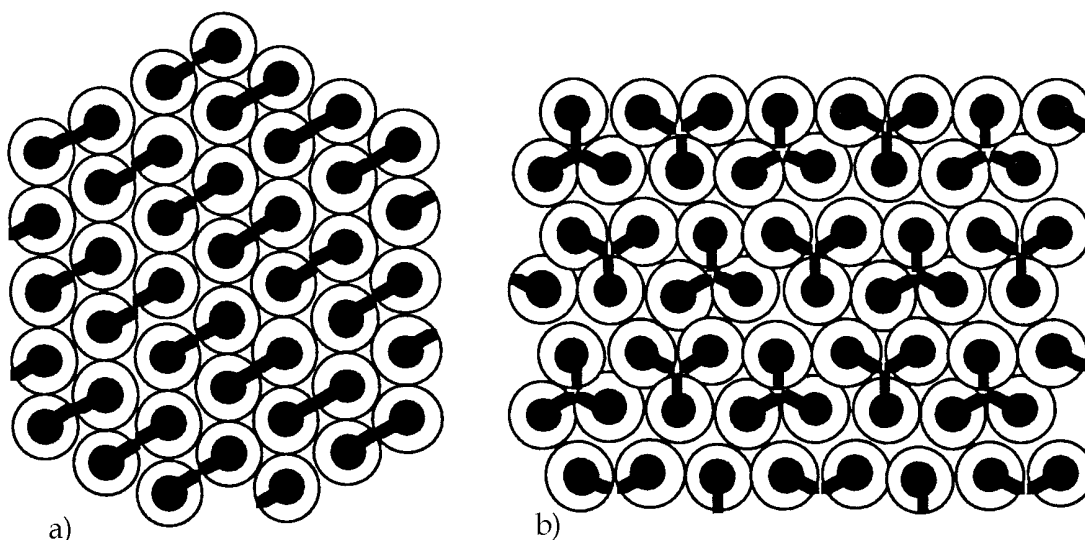


Abbildung C.36 : Überstruktur : Ausrichtung a) zweier b) dreier Kolumnen zueinander
(Quelle : Dissertation A. Kettner, Marburg 1998)

3.4.2 Verhalten der binären Mischung

3.4.2.1 Phasendiagramm

Aus DSC-, Röntgen- und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnte das folgende Phasenverhalten (Abbildung C.37) der binären Mischung Ada-PBT / m-NO₂-PBT ermittelt werden :

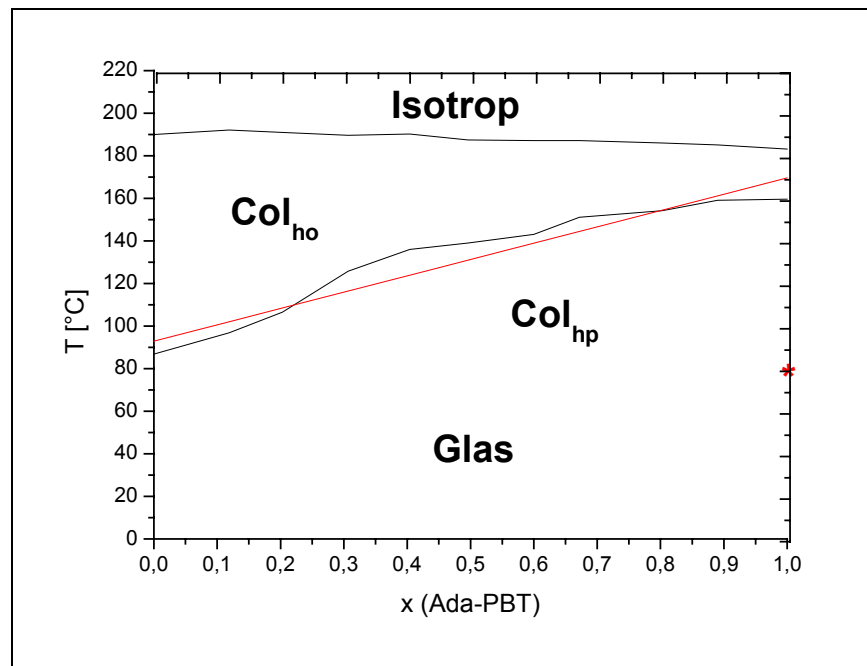


Abbildung C.37: Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / m-NO₂-PBT

Die Klärtemperatur der binären Mischung ändert sich nur wenig, da die der Reinsubstanzen annähernd gleich sind. Dies deutet auf eine vollkommene Mischbarkeit der beiden Komponenten ober- und unterhalb der Klärtemperatur T_i hin.

Unterhalb T_i wird über den gesamten Mischungsbereich eine Col_{ho}-Phase ausgebildet, die bei tieferen Temperaturen in eine Col_{hp}-Phase übergeht.

Wie man aus der lineare Anpassungsgeraden erkennen kann, nähert sich der Übergang $\text{Col}_{\text{ho}} \leftrightarrow \text{Col}_{\text{hp}}$ der Übergangstemperatur des reinen m-NO₂-PBT mit $T = 87^{\circ}\text{C}$ an. Mit

zunehmendem m-NO₂-PBT-Gehalt der Mischung wird der Temperaturbereich, in dem die Col_{hp}-Phase ausgebildet wird, immer weiter eingeschränkt.

Zum Verlauf des Glasübergangs kann keine Aussage aus den DSC-Messungen getroffen werden. Bei Messungen der dielektrischen Relaxation ist nur eine Tieftemperaturrelaxation bei $T = -112^{\circ}\text{C}$ mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ erkennbar. Aus den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen kann jedoch ein Verglasen oberhalb Raumtemperatur angenommen werden.

3.4.2.2 DSC-Untersuchungen

Die DSC-Messungen (Tabelle C–11) zeigen eine Variation der Klärtemperatur T_i der binären Mischungen innerhalb des Bereiches der Reinsubstanzen von Ada-PBT ($T_i = 187^{\circ}\text{C}$) und m-NO₂-PBT ($T_i = 193^{\circ}\text{C}$).

Allerdings ist der bisher nie beobachtete Effekt dabei aufgetreten, dass die Klärtemperatur in den Abkühlkurven nicht mehr unterhalb derer der Aufheizkurven liegt. Das bedeutet, dass der Übergang aus der isotropen in die flüssigkristalline Phase offensichtlich nicht mehr unterkühlbar ist. Derselbe Effekt ist auch bei der Mesophasenumwandlung von der Col_{ho} zur Col_{hp}-Phase mit zunehmenden m-NO₂-PBT-Gehalt zu beobachten (vgl. Tabelle C–11).

Die Temperatur des Col_{ho}↔Col_{hp}-Übergangs sinkt mit zunehmendem Gehalt an m-NO₂-PBT, d.h. der Übergang in die Col_{hp}-Phase des binären Systems nähert sich dem im Reinzustand vorliegenden Übergang Col_{ho}↔Col_{hp} des m-NO₂-PBT an. Aus dem intrakolumnaren Abstand (s. S. 88; Tabelle C–10) können keine Rückschlüsse auf den Aufbau der Kolumnen gezogen werden, da dieser sich schon in den Reinsubstanzen nicht unterscheidet.

Anteil Ada-PBT [Gewichts-%]	Anteil Ada-PBT Stoffmenge [%]	T _i (abk.) [°C]	T _i (aufh.) [°C]	Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [°C]	Col _{hp} -Col _{ho} (aufh.) [°C]
100	1,00	183,1	186,8	159,6	167,7
89	89,0	185,1	184,5	159,1	162,2
80,6	80,3	186,0	185,0	154,2	157,4
67,5	67,2	187,1	186,5	151,1	153,9
60,4	60,0	187,2	185,8	143,1	144,9
50	49,6	187,4	186,3	138,4	139,3
40,8	40,4	190,2	189,9	136,0	-
31,1	30,7	189,6	189,4	125,8	126,2
20,6	20,3	191,0	190,6	106,5	102,5
12	11,9	192,1	191,5	96,8	95,4
0	0,00	190,0	193,1	86,9	88,0

Tabelle C-11 : Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / m-NO₂-PBT aus der DSC

Die Übergangsenthalpien (s. Tabelle C-12) zur isotropen Phase liegen alle in der gleichen Größenordnung, was auf eine Zusammensetzung der flüssigkristallinen Phase aus beiden Komponenten schließen lässt. Diese Vermutung wird durch den Verlauf der Enthalpie bei der Col_{ho}-Col_{hp}-Umwandlung bestätigt, da sich diese stetig mit zunehmenden Ada-PBT-Gehalt erhöht.

Die Stoffmenge bezieht sich auf den Gesamtgehalt an beiden Komponenten, wobei der prozentuale Anteil berücksichtigt wurde. Die nicht angegebenen Enthalpien konnten aus den DSC-Messungen nicht erfasst werden.

Stoffmenge Ada-PBT [%]	Stoffmenge [μmol]	ΔH _{T_i(abk.)} [mJ]	ΔH _{T_i(abk.)} [kJ/mol]	Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [mJ]	ΔH Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [kJ/mol]	Col _{hp} -Col _{ho} (aufh.) [mJ]	ΔH Col _{hp} -Col _{ho} (aufh.) [kJ/mol]
1,00	4,93	94,83	19,24	13,76	2,79	12,86	2,61
89,0	3,62	67,28	18,59	8,94	2,47	8,31	2,30
80,3	4,07	80,62	19,82	9,21	2,26	8,9	2,19
67,2	4,12	82,46	20,03	8,62	2,10	8,75	2,12
60,0	3,28	57,72	17,59	6,46	1,97	5,33	1,63
49,6	6,93	138,40	19,96	12,06	1,74	10,91	1,57
40,4	4,85	90,64	18,70	--	--	--	--
30,7	4,68	87,29	18,64	5,48	1,17	5,96	1,27
20,3	5,22	87,00	16,66	2,94	0,56	4,13	0,79
11,9	4,35	73,55	16,89	2,21	0,51	2,63	0,61
0,0	2,12	37,51	17,67	0,3	0,14	0,84	0,40

Tabelle C-12 : Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / m-NO₂-PBT aus der DSC

3.4.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die Texturen der Reinstoffe unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander (Abbildung C.38). Beide zeigen eine dendritische, hexagonale Symmetrie.

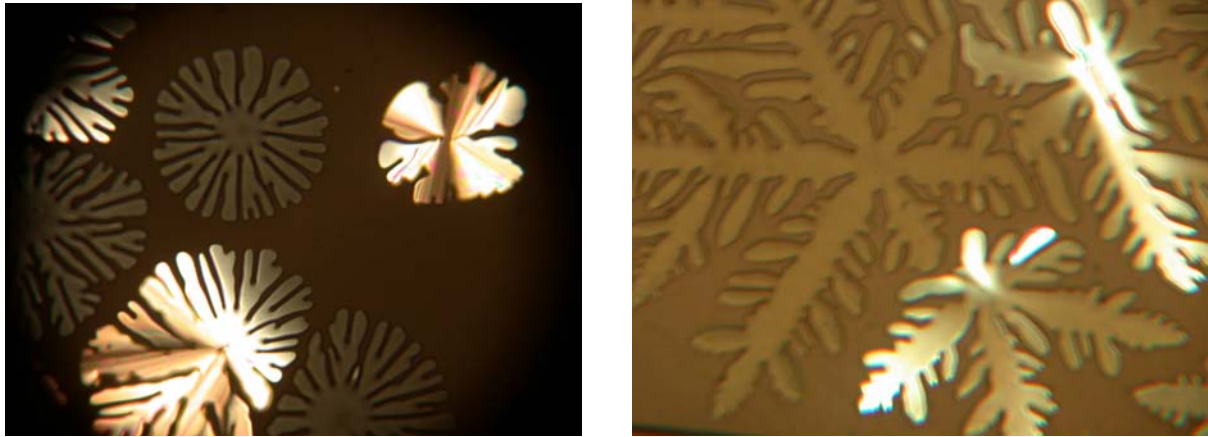


Abbildung C.38 : Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Reinstoffe Ada-PBT bei 187°C und m-NO₂-PBT bei 191,5°C

Auch die Textur der binären Mischungen unterscheidet sich nicht von denen der Reinstoffe. Aber bei der Umwandlung innerhalb der Mesophase besteht ein wesentlicher Unterschied. Während man den Übergang zwischen den beiden Mesophasen beim Ada-PBT unter dem Polarisationsmikroskop nicht beobachten kann, da keine sichtbaren Unterschiede zwischen der Col_{ho} und der Col_{hp}-Phase auftreten, kann man beim m-NO₂-PBT eine deutliche Änderung innerhalb der Reinstoffe und auch bei den binären Mischungen, in denen es im Überschuss vorhanden ist, zwischen den beiden flüssigkristallinen Phasen erkennen (Abbildung C.39).

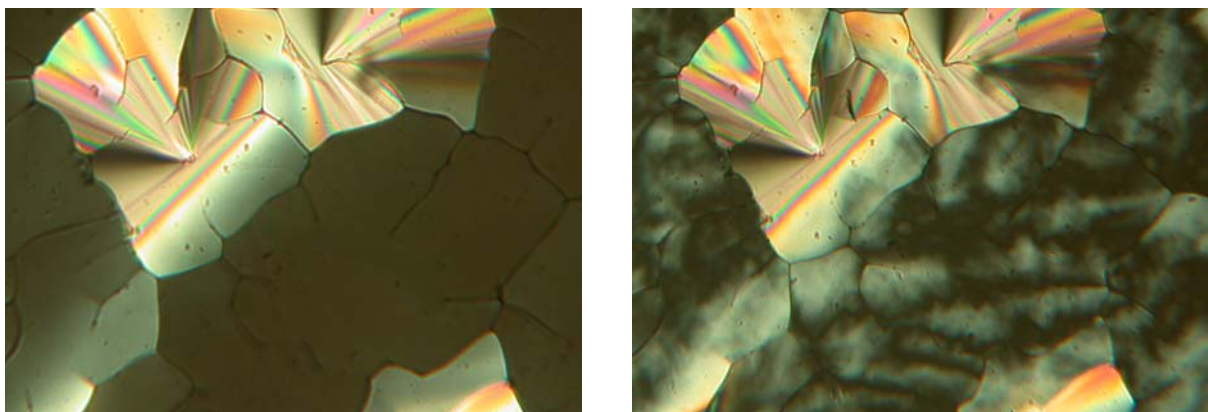


Abbildung C.39 : Ada-PBT / m-NO₂-PBT im Verhältnis 10/90 in der Col_{ho}-Phase (links) und der Col_{hp}-Phase

Am Umwandlungspunkt der beiden Mesophasen bildet sich mit sinkender Temperatur ein immer deutlicher werdendes schwarz-weißes Streifenmuster innerhalb der fokal-konischen Textur heraus.

3.4.2.4 Röntgendiffraktometrie

Wie schon beide Reinsubstanzen, zeigen auch die binären Mischungen eine Col_{ho} und eine Col_{hp} -Phase (Abbildung C.40). Aus den DSC-Untersuchungen ist erkennbar, dass sich die Temperatur des Übergangs zwischen den beiden Mesophasen in Richtung des reinen m-NO₂-PBT von $T=87^{\circ}C$ verschiebt. Bezogen auf das Ada-PBT bedeutet dies, dass sich der Col_{ho} -Phasenbereich zugunsten des Col_{hp} -Phasenbereichs mit Zunahme an m-NO₂-PBT in der binären Mischung vergrößert. Dies konnte durch die röntgenographischen Untersuchungen bestätigt werden.

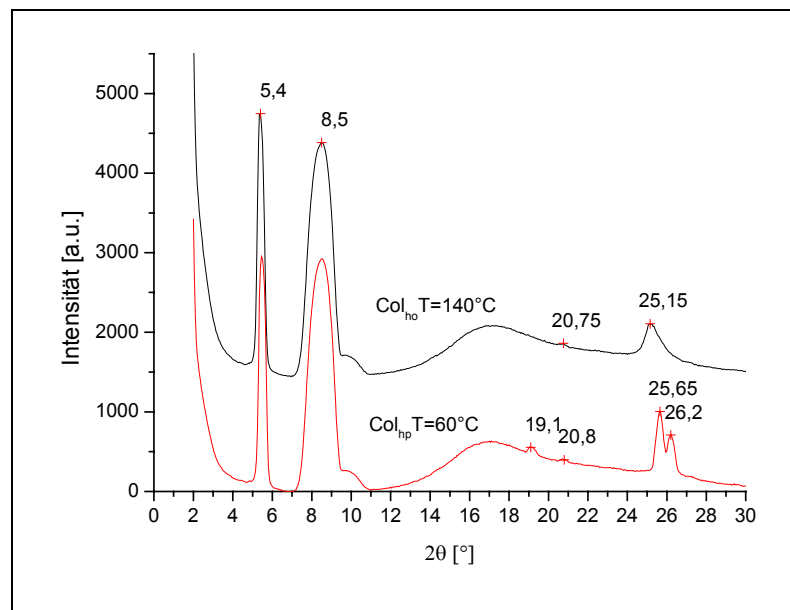


Abbildung C.40: Röntgendiffraktogramm Ada-PBT / m-NO₂-PBT = 30/70 in der Col_{ho} und Col_{hp} -Phase

Die Lage der Reflexe in den binären Mischungen ändert sich bei gleichbleibender Messtemperatur im Vergleich zu dem reinen m-NO₂-PBT (vgl. Abbildung C.35; Tabelle C-10) nicht.

3.4.3 Diskussion

Ada-PBT zeigt in der binären Mischung mit m-NO₂-PBT eine homogene Mischbarkeit nicht nur in der isotropen Flüssigkeit, sondern auch innerhalb des Mesophasenbereichs, wie an dem linearen Verlauf der Übergänge Isotrop↔Col_{ho}↔Col_{hp} zu erkennen ist. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen bestätigen dies, da die gesamte Schmelze beim Abkühlen unter T_i in einen anisotropen Zustand übergeht und auch innerhalb der Mischphase der Col_{ho}↔Col_{hp}-Übergang an einem schwarz-weißen Streifenmuster wie im reinen m-NO₂-PBT erkennbar wird. Ein weiteres Indiz für ein Vorliegen der beiden Reinsubstanzen innerhalb des Mesophasenbereichs ist der Verlauf der Enthalpieänderung in den Mischungen.

Die Zugabe von m-NO₂-PBT zu Ada-PBT vergrößert den Mesophasenbereich der Col_{ho}-Phase, da sich die Klärtemperatur nur im Bereich innerhalb der Reinsubstanzen von 183°C-192°C im Abkühlzyklus ändert, aber der Mesophasenübergang Col_{ho} zu Col_{hp} sich bis zu dem des reinen m-NO₂-PBT bei T = 87°C verschiebt.

Über die Änderung der Temperatur des Glasübergangs T_g lässt sich aus den DSC-Messungen keine Aussage treffen, aber aus Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop kann auf ein Verglasen oberhalb der Raumtemperatur geschlossen werden.

Mittels Röntgenmessungen konnten beide Mesophasen Col_{ho} und Col_{hp} nachgewiesen werden. In den Mesophasen des Gemenges bleiben die inter- und intrakolumnaren Abstände im Vergleich zu den Reinsubstanzen unverändert.

3.5 Mischung HBT / p-NO₂-PBT

3.5.1 Verhalten von reinem p-NO₂-PBT

Das erstmals synthetisierte p-NO₂-PBT geht unterhalb von T_i = 192,3°C (aufheizen T_i = 198,4°C) in die Col_{ho}-Phase (Abbildung C.41) über und bildet im Gegensatz zu seinem Homologen m-NO₂-PBT keine Col_{hp}-Phase aus.

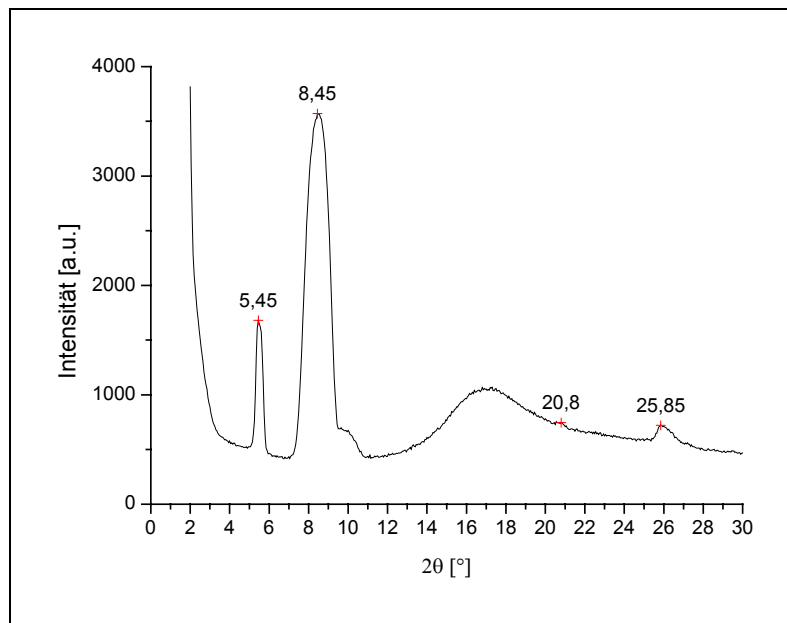


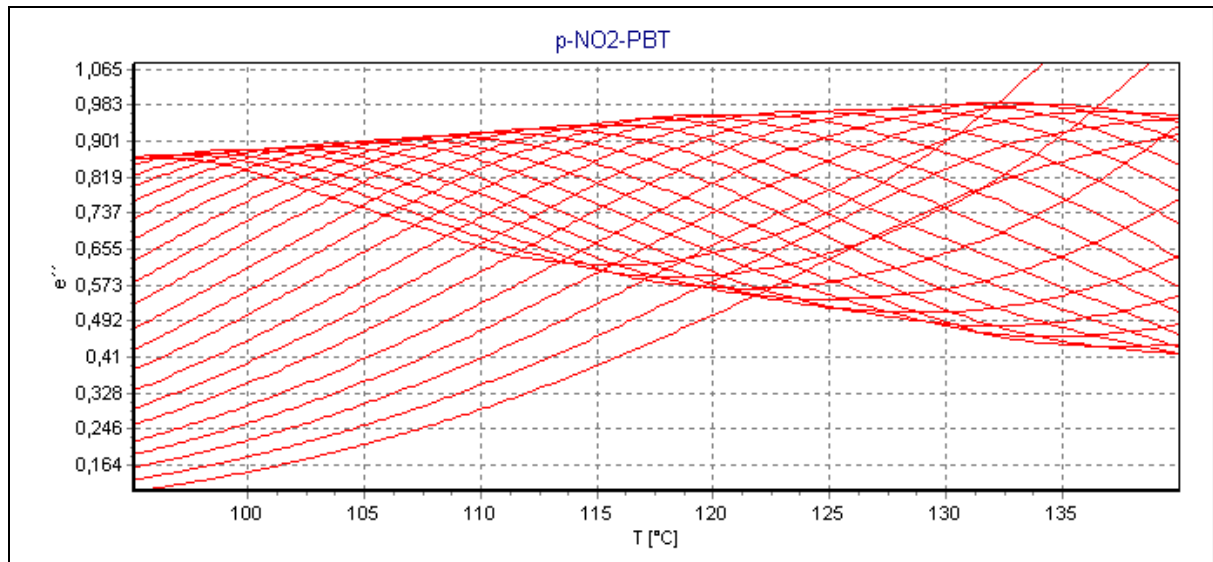
Abbildung C.41 : Röntgendiffraktogramm p-NO₂-PBT in der Col_{ho}-Phase bei RT

Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung C.41 zeigt einen breiten Reflex bei $2\theta = 25,85^\circ$, der dem intrakolumnaren- und einen scharfen Reflex bei $2\theta = 5,45^\circ$, der dem interkolumnaren Abstand der Col_{ho}-Phase zugeordnet werden kann (Tabelle C–13). Der breite Halo zwischen $2\theta = 11^\circ$ - 30° ist auf die bewegliche Molekülperipherie zurückzuführen. Der Reflex bei $2\theta = 8,45^\circ$ stammt vom Proben­träger.

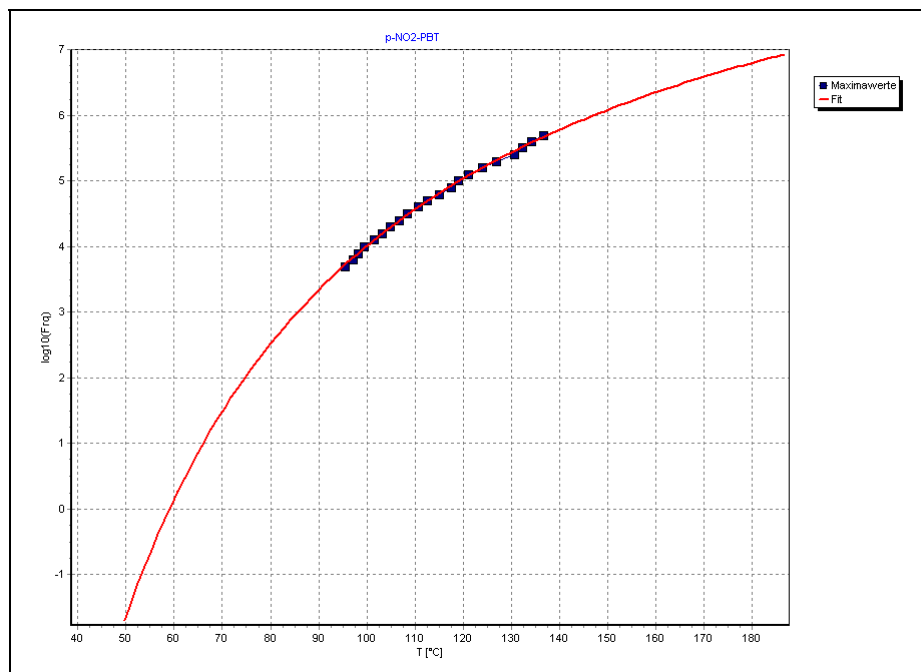
2θ	d [Å]	[hkl]
5,45	16,22	[100]
20,8	4,27	[400]
25,85	3,45	[001]

Tabelle C–13 : Röntgenauswertung p-NO₂-PBT

p-NO₂-PBT zeigt über den gesamten Temperaturbereich keinerlei Kristallisationsneigung. Da der Glasübergang aus der DSC-Messung nicht eindeutig bestimmbar ist, wurden Messungen der dielektrischen Relaxation (Abbildung C.42) an reinem p-NO₂-PBT durchgeführt.

Abbildung C.42 : Dielektrische Relaxation von p-NO₂-PBT

Die Auswertung der dielektrischen Relaxation nach Williams-Landel-Ferry (Abbildung C.43) ergibt einen Glasübergang bei $T_g = 48,36^\circ\text{C}$ mit den Parametern $C_1 = 12,57$ und $C_2 = 56,35$. Die Parameter liegen damit in der Größenordnung von vergleichbaren organischen Substanzen.

Abbildung C.43 : WLF-Auswertung des Glasübergangs bei p-NO₂-PBT

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen (Abbildung C.44) zeigen, dass p-NO₂-PBT eine hexagonal, dendritische Textur ausbildet, die bei tieferen Temperaturen in eine fokal, konische Textur übergeht.

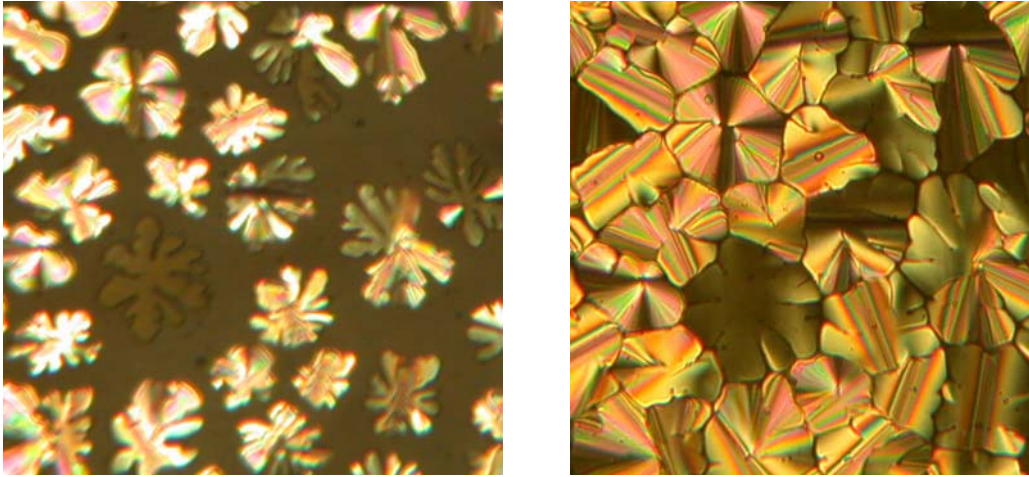


Abbildung C.44 : Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von p-NO₂-PBT bei 189°C und 161°C

3.5.2 Verhalten der binären Mischung

3.5.2.1 Phasendiagramm

Die binäre Mischung HBT / p-NO₂-PBT (Abbildung C.45) zeigt eine homogene Mischbarkeit in der isotropen und der flüssigkristallinen Phase. Die Klärtemperatur T_i bewegt sich zwischen denen der Reinkomponenten.

Bis zu einem HBT-Molgehalt von 0,84 (rot, extrapoliert) wird nur eine Col_{hp}-Phase ausgebildet. Bei solchen hohen HBT-Gehalten zeigt die Mischung ebenso wie das reine HBT eine Kristallisationsneigung.

Wird der HBT-Anteil der Mischung weiterhin verringert, so passt sich das Verhalten der binären Mischung immer mehr dem des reinen p-NO₂-PBT an. Bei einem HBT-Molgehalt von 0,84 bis 0,17 werden zwei Mesophasen, bei höheren Temperaturen eine Col_{ho}- und bei niedrigeren eine Col_{hp}-Phase, ausgebildet. Die Mischung zeigt somit eine Kombination der flüssigkristallinen Phasen der Reinkomponenten. Gleichzeitig wird der Mesophasenbereich

vergrößert, da sich die Klärtemperatur entsprechend dem p-NO₂-PBT-Gehalt erhöht und die Mischung keinerlei Kristallisationsneigung mehr zeigt.

Bei niedrigerem HBT-Molgehalt als 0,17 zeigt die Mischung entsprechend dem reinen p-NO₂-PBT nur noch eine Col_{ho}-Phase.

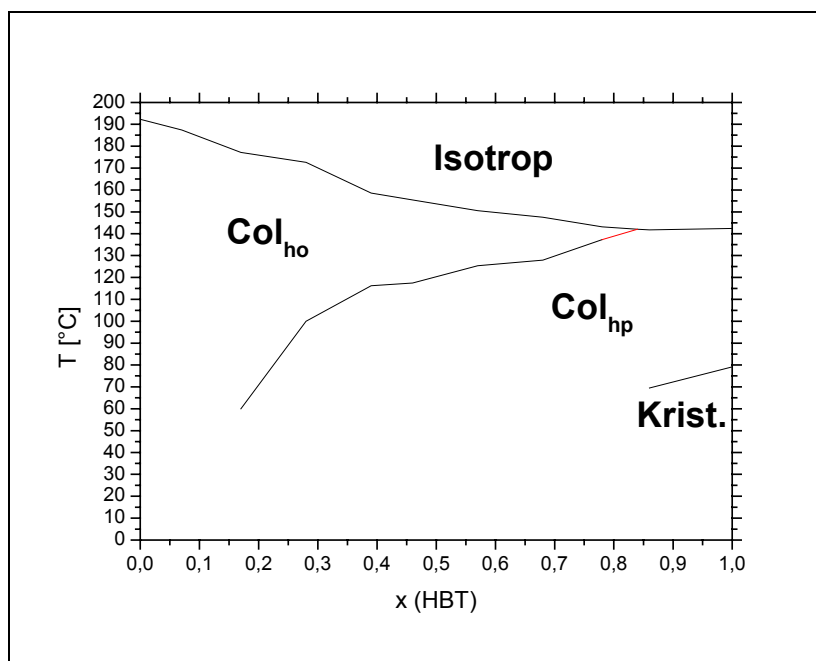


Abbildung C.45 : Phasendiagramm der binären Mischung HBT / p-NO₂-PBT

Der rot markierte Bereich im Phasendiagramm wurde extrapoliert. Die Übergangstemperaturen wurden den DSC-Abkühlkurven entnommen. Die Werte der Aufheizkurven liegen um 4-5 Kelvin höher (vgl. Tabelle C-14).

3.5.2.2 DSC-Untersuchungen

Die Klärtemperatur T_i (Tabelle C-14) bewegt sich zwischen denen der beiden Reinsubstanzen von $T_{i(\text{HBT})} = 142,4^{\circ}\text{C}$ und $T_{i(\text{p-NO}_2)} = 192,3^{\circ}\text{C}$. Im Gegensatz zum reinen HBT zeigt die binäre Mischung keine Kristallisation (Ausnahme: sehr hoher HBT-Anteil) und geht in einen amorphen Zustand über. Der Glasübergang wurde aus der DSC-Messung bei einem Verhältnis HBT / p-NO₂-PBT von 0,78:0,22 und einer Heizrate von 10 K/min mit $T_g = -23^{\circ}\text{C}$

bestimmt. Damit liegt der Glasübergang 71 K unterhalb der Verglasung des reinen p-NO₂-PBT.

Anteil HBT	Anteil HBT	T _i (abk.)	T _i (aufh.)	Col _{ho} -Col _{hp} (abk)	Col _{hp} -Col _{ho} (aufh)	T _K
[Gewichts-%]	Stoffmenge [%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
100	1,00	142,4	145,6			79,1 bzw.90,1
87,8	0,86	141,8	145,3			69,5 bzw.81,0
80,0	0,78	143,1	148,0	137,3	141,4	
70,5	0,68	147,5	152,6	127,9	131,2	
60,0	0,57	150,5	156,1	125,4	128,8	
49,4	0,46	155,4	162,0	117,5	120,0	
41,7	0,39	158,6	164,6	116,2	119,6	
31,0	0,28	172,6	179,2	ca. 100		
18,5	0,17	177,2	184,2	ca. 60		
8,5	0,07	187,4	192,1			
0,0	0,00	192,3	198,4			

Tabelle C-14 : Übergangstemperaturen der Mischung HBT / p-NO₂-PBT aus der DSC

Bei einem Gehalt von 0,86 an HBT konnte noch eine Kristallisationsenthalpie von $\Delta H_K = 0,32$ kJ/mol detektiert werden (Tabelle C-15). Diese Kristallisationsenthalpie fällt im Vergleich zum reinen HBT von $\Delta H_K = 22,6$ kJ/mol äußerst gering aus, woran die abnehmende Kristallisationsneigung zu erkennen ist.

Bis zu einem HBT-Gehalt von 0,86 bildet die Mischung wie das rein vorliegende HBT nur die am höchsten geordnete Col_{hp}-Phase aus.

Anteil HBT	Stoffmenge (ges.)	T _{i(abk.)}	$\Delta H_{T_i(abk.)}$	Col _{ho} -Col _{hp}	$\Delta H_{Col_{ho}-Col_{hp}}$	T _K	T _K
[Gewichts-%]	[μ mol]	[mJ]	[kJ/mol]	[mJ]	[kJ/mol]	[mJ]	[kJ/mol]
100	24,7	469,0	19,0			557,2	22,6
87,8	4,09	70,5	17,2			1,3	0,32
80,0	6,00	97,1	16,2				
70,5	3,72	50,4	13,5	3,92	1,1		
60,0	4,66	61,21	13,1	3,6	0,8		
49,4	2,40	34,4	14,3	1,3	0,5		
41,7	4,51	68,8	15,3	1,9	0,4		
31,0	5,78	93,8	16,2				
18,5	4,33	65,2	15,1				
8,5	4,39	62,3	14,2				
0,0	10,48	145,1	13,8				

Tabelle C-15: Thermodynamische Auswertung der Mischung HBT / p-NO₂-PBT aus der DSC

Ab einem p-NO₂-Molgehalt von 0,22 bildet die Mischung einen Col_{ho}- und Col_{hp}-Mesophasenbereich aus, wobei sich der Col_{ho}-Bereich mit Zugabe an p-NO₂-PBT immer weiter vergrößert, bis ab einem Molgehalt von 0,93 p-NO₂-PBT nur noch die Col_{ho}-Phase ausgebildet wird. Der Übergang zwischen den beiden Mesophasenbereichen ist mit ~1 kJ/mol nur sehr schwach ausgebildet und ist bei 0,72 bzw. 0,83 Molgehalt an p-NO₂-PBT nur noch röntgenographisch (s. S. 102) nachweisbar.

Die Enthalpie ΔH (Tabelle C-15) des Phasenübergangs Isotrop \leftrightarrow Flüssigkristall steigt mit zunehmenden HBT-Anteil, da auch die Ordnung innerhalb der Mesophase (Übergang von Col_{ho}- zur Col_{hp}-Phase mit steigendem HBT-Gehalt) zunimmt. Ebenso nimmt die Stabilität der Col_{hp}-Phase mit dem HBT-Anteil zu, was man an der Zunahme der Übergangsenthalpie Col_{ho} \leftrightarrow Col_{hp} erkennen kann.

3.5.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die binäre Mischung HBT / p-NO₂-PBT zeigt die selben Texturen wie die Reinsubstanzen. Zu sehen sind nicht nur die hexagonale Symmetrie, sondern auch die im reinen HBT vorkommende tetragonale Symmetrie (Abbildung C.46).

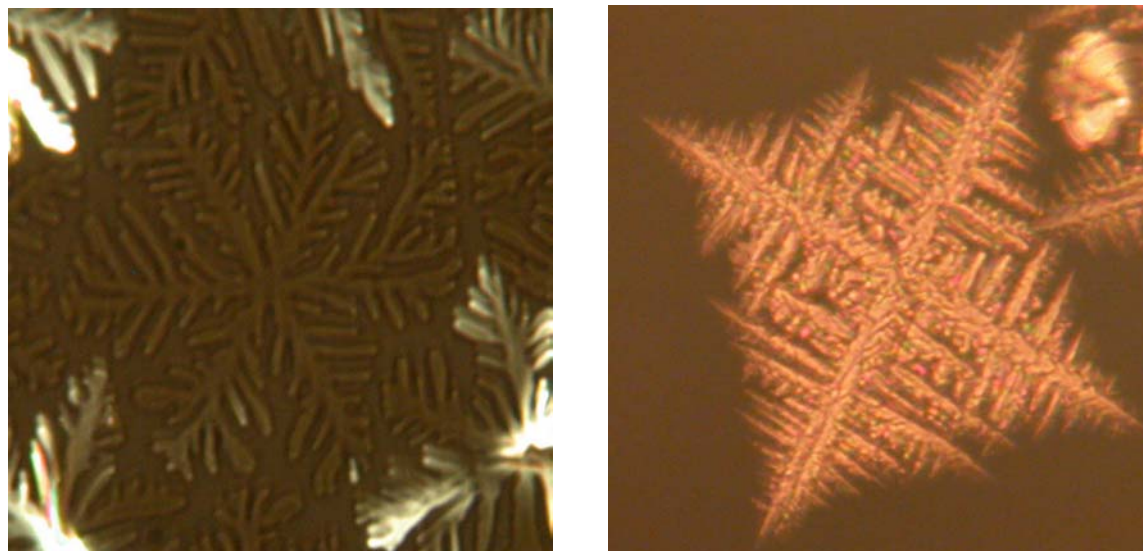


Abbildung C.46 : HBT / p-NO₂-PBT im Molverhältnis 0,57/0,43 und 0,86/0,14 knapp unterhalb der jeweiligen Klärtemperatur

Bei hohem HBT-Gehalt kann unter dem Polarisationsmikroskop noch eine geringe Kristallisation (Abbildung C.47) beobachtet werden. Erwärmt man nach Abkühlen auf Raumtemperatur wieder auf ca. 50°C, so erkennt man eine Nachkristallisation des HBT.

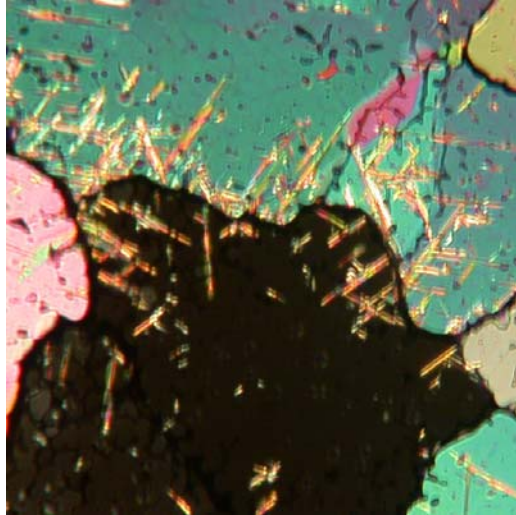


Abbildung C.47 : HBT / p-NO₂-PBT im
Molverhältnis 0,86/0,14

Der Hauptteil der binären Mischung HBT / p-NO₂-PBT bei einem Molverhältnis von 0,86 zu 0,14 liegt amorph vor. Bei weiterer Zugabe an p-NO₂-PBT kann keine Kristallisation mehr beobachtet werden.

3.5.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenuntersuchungen zeigen bei einem HBT-Molanteil von mindestens 0,17 die Ausbildung einer Col_{hp}-Phase (Abbildung C.48). Bei der Mischung mit dem höchsten HBT-Anteil von 0,86 (90 Gew.-%) ist es die einzige flüssigkristalline Phase über den gesamten Temperaturbereich.

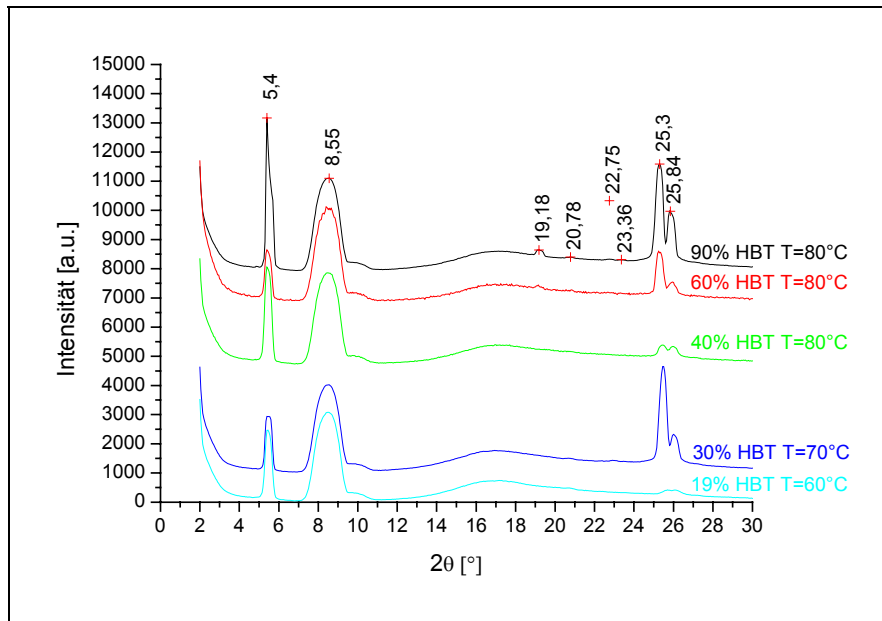


Abbildung C.48 : Röntgendiffraktogramme von HBT / p-NO₂-PBT in der Col_{hp}-Phase bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Bei höheren p-NO₂-PBT-Molanteilen als 0,16 bildet die binäre Mischung nicht nur eine Col_{hp}-Phase, wie das reine HBT, sondern die isotrope Flüssigkeit geht beim Abkühlen zuerst in eine Col_{ho}-Phase (Abbildung C.49) über, bevor diese sich bei tieferen Temperaturen in eine Col_{hp}-Phase umwandelt.

Ab einem p-NO₂-PBT-Molanteil von 0,93 ist die Col_{ho}-Phase die einzige vorkommende flüssigkristalline Phase, wie auch im reinen p-NO₂-PBT.

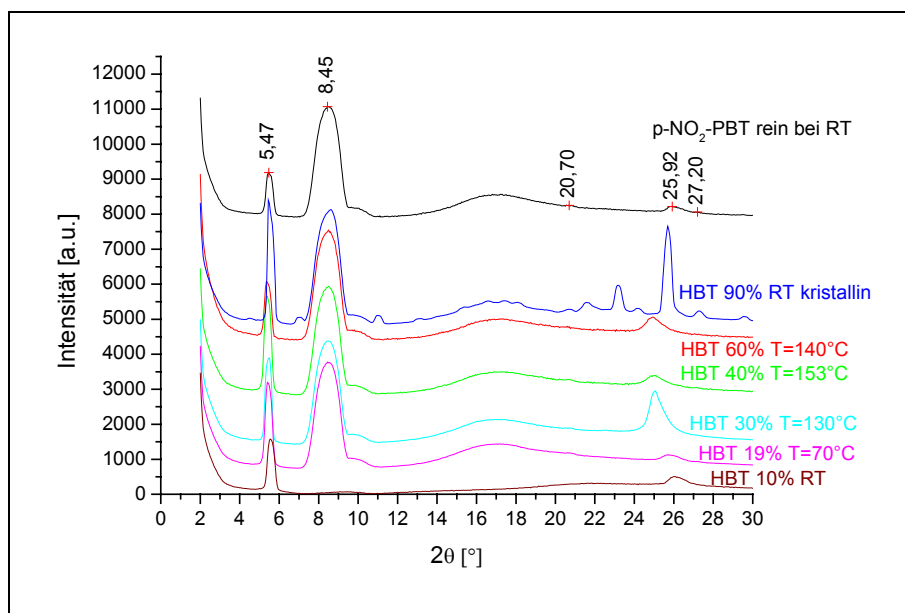


Abbildung C.49 : Röntgendiffraktogramme von HBT / p-NO₂-PBT in der Col_{ho}-Phase bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und kristallin bei 90 Gew.-% HBT

Bei der Mischung mit höchstem HBT-Anteil (s. Abbildung C.49) ist bei Raumtemperatur Kristallisation zu beobachten. Dies ist durch das Auftauchen zusätzlicher Röntgenreflexe und das Verschwinden des (001)-Reflexes der flüssigkristallinen Phase gekennzeichnet. In der folgenden Tabelle sind die Reflexe der Col_{hp}- und Col_{ho}-Phase mit der dazugehörigen Indizierung (Tabelle C-16) aufgeführt. Der Reflex bei $2\theta = 8,45^\circ$ gehört zu dem Probenträger.

2θ [°]	d [Å]	[hkl]
5,4	16,37	[100]
19,18	4,63	[220]
20,78	4,28	[310]
22,75	3,91	[400]
23,36	3,81	[320]
25,3	3,52	[002]
25,84	3,45	[102]

2θ [°]	d [Å]	[hkl]
5,47	16,16	[100]
20,7	4,29	[310]
25,92	3,44	[001]
27,2	3,28	[420]

Tabelle C-16 : Röntgenauswertung der Col_{hp}- bzw. der Col_{ho}-Phase von HBT / p-NO₂-PBT

Die nach Gleichung B-4 berechneten Gitterkonstanten betragen für die Col_{hp}-Phase $a = 18,9\text{Å}$ bei $T = 80^\circ\text{C}$ und für die Col_{ho}-Phase $a = 18,7\text{Å}$ bei Raumtemperatur.

3.5.3 Diskussion

Die beiden Substanzen HBT und p-NO₂-PBT zeigen in ihren Mischungen eine homogene Mischbarkeit in der isotropen und flüssigkristallinen Phase. Bei sehr hohen HBT-Anteilen ($x_{\text{HBT}} > 0,86$) findet eine Entmischung der flüssigkristallinen Phase aufgrund der Kristallisation des HBT statt. Durch Zugabe von weiterem p-NO₂-PBT wird die Kristallisation des HBT unterdrückt, und die flüssigkristalline Phase geht in einen Glaszustand über, was für technische Anwendungen von großer Wichtigkeit ist.

In den Reinsubstanzen wird durch Zugabe der jeweils anderen Komponente die Ausbildung einer zusätzlichen Mesophase induziert. Die Mischung bildet jeweils die Col_{ho}- und Col_{hp}-Phase aus, wobei die Stabilität der höhergeordneten Col_{hp}-Phase mit zunehmenden HBT-Gehalt steigt.

Damit konnte gezeigt werden, dass die Mischung die Eigenschaften beider Reinstoffe, entsprechend deren Anteil, annimmt.

3.6 Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT

3.6.1 Verhalten der binären Mischung

3.6.1.1 Phasendiagramm

Die binäre Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT zeigt eine homogene Mischbarkeit (Abbildung C.50), nicht nur in der isotropen Flüssigkeit, sondern auch in der flüssigkristallinen Phase, da sich die Klärtemperatur T_i linear zwischen denen der Reinsubstanzen verändert.

Die unterhalb von T_i vorliegende Col_{ho}-Phase geht bei weiterem Abkühlen in eine Col_{hp}-Phase über. Dabei sinkt die Übergangstemperatur zwischen den beiden Mesophasen mit Zugabe an p-NO₂-PBT. Unter einem Ada-PBT-Molgehalt von 0,2 wird nur noch eine Col_{ho}-Phase ausgebildet.

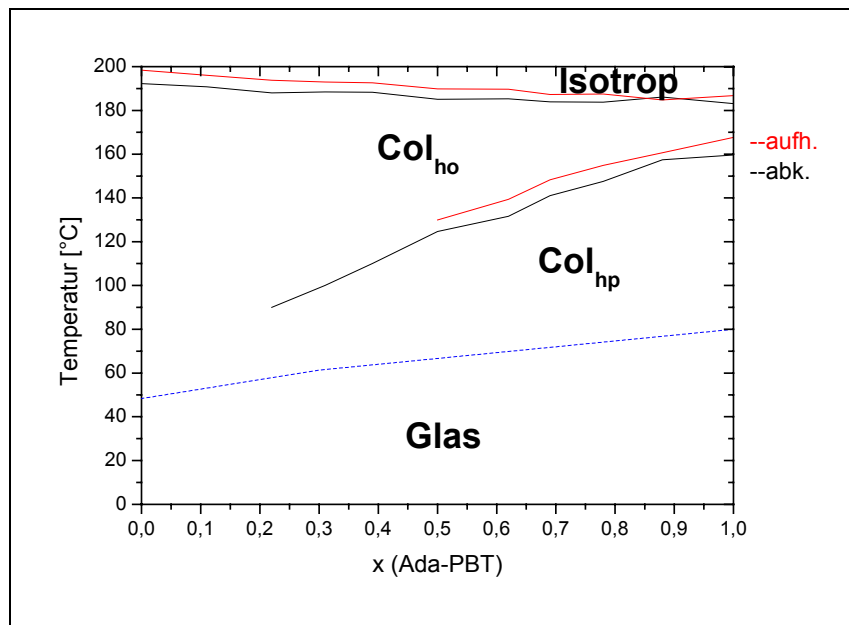


Abbildung C.50 : Phasendiagramm der binären Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT

Bei einem Mischungsverhältnis von Ada-PBT / p-NO₂-PBT = 30:70 wurde durch Messungen der dielektrischen Relaxation eine Glastemperatur von $T_g = 61,32^\circ\text{C}$ mit den WLF-Parametern $C_1 = 13,41$ und $C_2 = 60,11$ ermittelt. Zusätzlich ist eine Tieftemperaturrelaxation ab $T = -100^\circ\text{C}$ erkennbar.

3.6.1.2 DSC-Untersuchungen

Die Klärtemperatur T_i der Mischung (Tabelle C-17) ändert sich nur innerhalb des Bereiches der Reinsubstanzen von $T_{i(\text{Ada})} = 183,1^\circ\text{C}$ bis $T_{i(\text{p-NO}_2)} = 192,3^\circ\text{C}$. Aus der isotropen Phase geht die Mischung beim Abkühlen zuerst in eine Col_{ho}-Phase über, die sich bei tieferen Temperaturen in eine Col_{hp}-Phase umwandelt, bevor die Mischung amorph eingefroren wird.

Anteil Ada-PBT [Gewichts-%]	Anteil Ada-PBT Stoffmenge [%]	T _i (abk.) [°C]	T _i (aufh.) [°C]	Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [°C]	Col _{hp} -Col _{ho} (aufh.) [°C]
100	1,00	183,1	186,8	159,6	167,7
87,6	0,88	186,1	184,8	157,4	160,7
77,5	0,78	183,8	187,5	147,6	154,9
68,8	0,69	183,9	187,3	141,1	148,3
62,0	0,62	185,3	189,7	131,6	139,4
49,5	0,50	185,1	189,8	124,7	129,9
38,7	0,39	188,3	192,6	110,0	
31,0	0,31	188,5	193,0	100,0	
21,6	0,22	188,0	193,8	90,0	
10,1	0,11	190,8	196,1		
0,0	0,00	192,3	198,4		

Tabelle C–17 : Übergangstemperaturen der Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT aus der DSC

Bei Zugabe an p-NO₂-PBT sinkt die Umwandlungstemperatur zwischen der Col_{ho}- und Col_{hp}-Phase annähernd linear ab. In den DSC-Messungen ist der Übergang nur bis zu einem Ada-PBT-Molgehalt von 0,5 detektierbar. Daher sind die rotmarkierten Werte in Tabelle C–17 als Näherung aus den Röntgenmessungen entnommen.

Anteil an Ada-PBT [Gewichts-%]	Anteil an Ada-PBT Stoffmenge [%]	Stoffmenge (ges.) [μmol]	T _i (abk.) [mJ]	ΔH _{T_i(abk.)} [kJ/mol]	Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [mJ]	ΔH Col _{ho} -Col _{hp} (abk.) [kJ/mol]
100	1,00	4,93	94,8	19,2	13,76	2,8
87,6	0,88	1,78	33,91	19,1	4,43	2,5
77,5	0,78	5,58	95,55	17,1	11,87	2,1
68,8	0,69	4,22	65,83	15,6	7,25	1,7
62	0,62	4,75	74,34	15,6	8,24	1,7
49,5	0,50	5,85	87,20	14,9	7,01	1,2
38,7	0,39	2,77	41,34	14,9		
31	0,31	4,70	67,52	14,4		
21,6	0,22	4,89	73,80	15,1		
10,1	0,11	4,32	63,73	14,8		
0	0,00	10,48	145,1	13,8		

Tabelle C–18 : Thermodynamische Auswertung der Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT aus der DSC

Die Umwandlungsenthalpie (Tabelle C–18) zwischen der isotropen- und der flüssigkristallinen Phase, bzw. zwischen der Col_{ho}- und Col_{hp}-Phase, sinkt mit zunehmendem p-NO₂-PBT-Gehalt. Dies lässt auf das Vorliegen beider Komponenten in der flüssigkristallinen Phase schließen, da reines p-NO₂-PBT eine deutlich niedrigere Übergangsenthalpie

($\Delta H_{Ti} = 13,8$ kJ/mol) als Ada-PBT ($\Delta H_{Ti} = 19,2$ kJ/mol) aufweist. Die geringer werdende Umwandlungsenthalpie zwischen den beiden Mesophasen zeigt eine größer werdende Instabilität der Col_{hp}-Phase bei hohem p-NO₂-PBT-Gehalt.

Dass aber bereits bei einem Molgehalt von nur 20% Ada-PBT eine höher geordnete Col_{hp}-Phase gebildet wird, lässt auf eine große Tendenz zur Ausbildung der Col_{hp}-Phase bei dem reinen p-NO₂-PBT schließen. Das Homologon m-NO₂-PBT bildet bereits im Reinzustand die höher geordnete Col_{hp}-Phase aus (s. Kapitel C 3.4.1).

3.6.1.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt die binäre Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT die selbe dendritische und bei tieferen Temperaturen fokal-konische Textur mit hexagonaler Symmetrie wie die Reinsubstanzen (vgl. Abbildung C.3, Abbildung C.44).

3.6.1.4 Röntgendiffraktometrie

Die binäre Mischung Ada-PBT / p-NO₂-PBT wurde bei verschiedenen Temperaturen mittels Röntgenbeugung untersucht. Unterhalb des Klärpunktes zeigt sich bei jedem Mischungsverhältnis eine Col_{ho}-Phase (Abbildung C.51) wie bei den Reinsubstanzen.

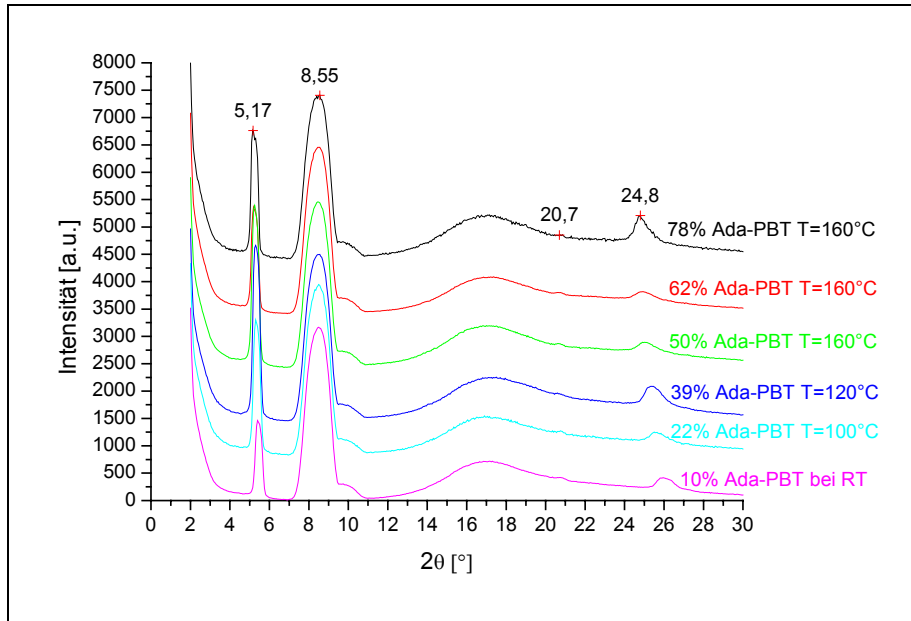


Abbildung C.51 : Röntgendiffraktogramme von Ada-PBT / p-NO₂-PBT
in der Col_{ho}-Phase

Bis zu einem Ada-PBT-Gehalt von 22 Molprozent ist dies die einzig vorkommende flüssigkristalline Phase. Wird der Ada-PBT-Anteil weiter erhöht, so bildet die Mischung bei tieferen Temperaturen auch eine höher geordnete Col_{hp}-Phase (Abbildung C.52) aus, wie man an den Doppelreflex bei $2\theta \sim 25,5^\circ$ erkennen kann. Der Reflex bei $2\theta = 8,55$ stammt vom Probenträger.

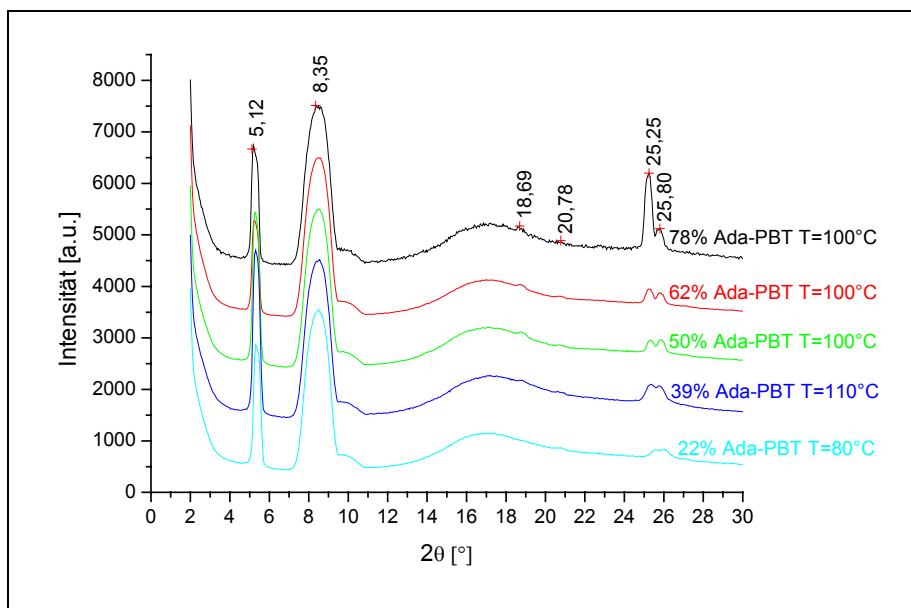


Abbildung C.52 : Röntgendiffraktogramme von Ada-PBT / p-NO₂-PBT
in der Col_{hp}-Phase

3.6.2 Diskussion

Die beiden Substanzen Ada-PBT und p-NO₂-PBT zeigen in ihren Mischungen ein homogenes Mischverhalten in der isotropen sowie der flüssigkristallinen Phase, was durch den Verlauf der Übergangsenthalpien und den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen bestätigt wird.

Durch Zugabe von Ada-PBT zu p-NO₂-PBT lässt sich die Ausbildung einer weiteren Mesophase induzieren.

Bereits ab 20 Molprozent Ada-PBT-Gehalt wird zusätzlich zur Col_{ho}- auch die höher geordnete Col_{hp}-Phase ausgebildet. Da die Übergangsenthalpie Col_{ho}↔Col_{hp} mit steigendem Ada-PBT stetig zunimmt, zeigt die größer werdende Stabilität der Col_{hp}-Phase im reinen Ada-PBT. Durch Röntgenmessungen konnten beide Mesophasen nachgewiesen werden.

Relaxationsmessungen der Dielektrizitätskonstante haben gezeigt, dass der Glasübergang im Bereich der beiden Reinsubstanzen variiert werden kann.

4 Zusammenfassung

Die binären Mischungen der diskotischen Flüssigkristalle zeigten stark unterschiedliche Charakteristika hinsichtlich ihres Mischungsverhaltens. Während bei der Vermengung zweier diskotischer Moleküle eine homogene Mischbarkeit in der isotropen und flüssigkristallinen Phase beobachtet werden konnte, so zeigten Mischungen von Molekülen unterschiedlicher, anisometrischer Gestalt ein heterogenes Mischverhalten, d.h. eine homogene Mischbarkeit in der isotropen und eine Nichtmischbarkeit mit der flüssigkristallinen Phase; ein eutektisches Verhalten.

Bei homogen mischbaren Systemen wurde ein lineares Verhalten der Klärtemperatur zwischen denen der Reinkomponenten beobachtet. In den binären Mischungen konnten weitere flüssigkristalline Phasen induziert werden. Das Gemenge zeigte meist eine Kombination der flüssigkristallinen Phasen der Einzelkomponenten. Umwandlungs-

temperaturen zwischen den unterschiedlich ausgebildeten Mesophasen ließen sich teilweise dramatisch verschieben.

An ausgewählten Beispielen konnte gezeigt werden, dass der für Anwendungen bedeutende Glasübergang innerhalb des Bereiches der Reinkomponenten verändert werden kann.

Eine Kristallisation der diskotisch flüssigkristallinen Phase, die bisher nur durch Variation der Molekülperipherie unterdrückt werden konnte, wurde durch geringe Mengen einer weiteren Komponente vollkommen verhindert.

Ein eutektisches Verhalten konnte bei der Mischung eines diskotischen Flüssigkristalls (AdapBT, HBT) mit einem kristallinen Kalamiten (Biphenylderivat TBB) gefunden werden. Eine Unmischbarkeit der flüssigkristallinen Phasen bei Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Geometrie ist aus der Literatur bereits bekannt. [96]

Ein überaus interessantes Verhalten zeigt sich jedoch beim Übertritt des Diskoten aus der isotropen in die flüssigkristalline Phase. Es wurde eine vollkommen veränderte Kinetik der Texturbildung gefunden. Die zuvor in einer dendritischen Struktur vorliegende flüssigkristalline Phase zeigt nun ein eindimensionales Wachstum zu Stäbchen mit hexagonaler Symmetrie.

Kinetische Untersuchungen des eindimensionalen Stäbchenwachstums ergaben eine lineare Zeitabhängigkeit. Stäbchen mit einem Aspektverhältnis von 250 wurden erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Stäbchen mittels einer Teflonschicht orientieren lassen. An diesen Proben wurden Absorptionsdichroismen im Verhältnis von 4:1 gemessen, wobei diese durch Optimierung verschiedener Parameter noch erhöht werden können.

Es konnten zwei neue Derivate des Triphenylens synthetisiert werden, die die hochgeordneten Col_{ho}- und Col_{hp}-Phasen mit einer Glasktemperatur oberhalb Raumtemperatur ausbilden.

D Abschließende Diskussion

Flüssigkristalle haben aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften ein hohes Anwendungspotential im Bereich der Elektronik und Optoelektronik. Dabei ist es notwendig, die Eigenschaften auf die jeweiligen Erfordernisse einzustellen. Eine Möglichkeit, die dielektrischen, optischen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften durch Mischen mehrerer Komponenten zu beeinflussen, wurde in der vorliegenden Arbeit für diskotische Systeme untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass durch das Vermengen mehrerer Komponenten Einfluss auf den Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase, den Glasübergang, das Kristallisationsverhalten, die Art der ausgebildeten Mesophasen und die Morphologie genommen werden kann.

Für einige Anwendungen, wie z.B. in Leuchtdioden (LEDs), ist eine mechanische Stabilität erforderlich. Dies ist durch Verglasen des Materials oberhalb der Raumtemperatur zu erreichen. Anhand der binären Mischung der Triphenylenderivate Ada-PBT / p-NO₂-PBT konnte exemplarisch gezeigt werden, dass der Glasübergang über einen weiten Temperaturbereich durch Beimengen einer weiteren Komponente variiert werden kann. Es wurden zudem zwei neue Triphenylenderivate mit hochgeordneter, kolumnarer Flüssigkristallphase gefunden, die im Reinzustand einen Glasübergang oberhalb der Raumtemperatur zeigen.

Der Ladungstransport in kristallinen Materialien wird durch Korngrenzen erschwert. Bisher ist in der Literatur für diskotische Systeme nur die Unterdrückung der Kristallisation durch Variation der Molekülstruktur untersucht worden. Durch Zugabe der asymmetrischen Triphenylene Ada-PBT oder p-NO₂-PBT zu dem symmetrischen HBT konnte die Kristallisation des HBT aus kinetischen Gründen verhindert und somit eine weitere Möglichkeit zur Unterdrückung der Kristallisation flüssigkristalliner Phasen gefunden werden.

Die Ordnung innerhalb einer flüssigkristallinen Phase hat große Auswirkungen auf deren physikalische Eigenschaften. Durch Mischen zweier flüssigkristalliner Diskoten konnte einerseits der Temperaturbereich, in dem Mesophasen mit unterschiedlicher Ordnung ausgebildet werden, verschoben und andererseits zusätzliche flüssigkristalline Phasen in Bezug auf die Reinstoffe induziert werden.

Eine hochinteressante Entdeckung war der Einfluss einer Mischungskomponente auf die Texturbildung diskotischer Flüssigkristalle. In den binären Mischungen eines diskotischen Flüssigkristalls mit einem kristallisationsfähigen Kalamiten wurde eine Änderung des

dendritischen Wachstums der flüssigkristallinen Phase hin zu einer eindimensional wachsenden Stäbchentextur beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Stäbchen auf Teflonschichten orientieren lassen, was für potentielle Anwendungen von hoher Bedeutung ist. An diesen orientierten Schichten konnte ein Ordnungsparameter von 0,5 aus Messungen des Absorptionsdichroismus gefunden werden. Dieser kann durch Optimierung der Präparationsparameter noch weiterhin gesteigert werden.

Für zukünftige Anwendungen wären Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten innerhalb der eindimensionalen Stäbchen mit Hilfe der PR-TRMC-Methode (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity) interessant, da die Beweglichkeit direkt mit der Ordnung der Kolumnen korreliert ist. Allgemein zeigten die flüssigkristallinen Materialien sehr unterschiedliche Mischungsverhalten. Einerseits wurde eine homogene Mischbarkeit in der isotropen und flüssigkristallinen Phase gefunden, andererseits zeigten Mischungen ein eutektisches Verhalten über einen breiten Mischungsbereich.

Als weiterer Ansatz zur Beeinflussung der elektrooptischen Eigenschaften wurde die Anwendung externer Drücke gewählt. Es galt ein grundlegendes Verständnis für den Einfluss der Struktur und der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Materialeigenschaften zu erhalten. In der Literatur gab es Anhaltspunkte, dass ein Übergang vom Isolator zu einem Halbleiter bei flüssigkristallinen Materialien unter Druck stattfinden könnte. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit an einem hochgeordneten, flüssigkristallinen Triphenylenderivat überprüft und widerlegt.

Erstmals wurden Röntgenmessungen bei einem im Glaszustand vorliegenden, flüssigkristallinen Diskoten unter Druck durchgeführt und lineare Kompressibilitätskoeffizienten, die in vergleichbarer Größenordnung anderer organischer Materialien liegen, gefunden. Bei Drücken von 17 kbar findet eine Umwandlung des hexagonalen Gitters statt. Eine Bestimmung des neuen Gittertyps war allerdings nicht möglich. Die Änderung des inter- und intrakolumnaren Abstandes betrug dabei $\sim 5\%$. Theoretische Berechnungen zeigen, dass sich erst eine Änderung des intrakolumnaren Abstandes von $> \sim 15\%$ merklich auf den Ladungstransfer innerhalb der Kolumnen auswirken würde. Sollte sich das Überlappungsintegral zwischen den Molekülen innerhalb einer Kolumne unter Anwendung von Druck ändern, so müsste eine starke Rotverschiebung des Absorptionsspektrums und eine Abnahme des Widerstandes von mehreren Größenordnungen zu finden sein.

Bei Absorptionsmessungen mit externen Drücken bis zu 9 kbar wurde eine Rotverschiebung der Absorptionskante von 6 nm erhalten. Da auch bei Messungen der Strom-Spannungskennlinien unter Druck keine signifikante Erniedrigung des Widerstandes gefunden wurde, konnte somit eindeutig bewiesen werden, dass kein Übergang vom Isolator zu einem Halbleiter unter Druck stattfindet.

Flüssigkristalle besitzen im Vergleich zu anderen organischen Materialien aufgrund ihrer strukturellen Ordnung hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten. Dies kann z.B. für die Konstruktion von organischen Solarzellen ausgenutzt werden. Um die Ladungsträgergeneration und den $-$ transport besser zu verstehen, wurden Photostrommessungen an einem reinen Triphenylenderivat und an einem Charge-Transferkomplex mit Trinitrofluorenon als Akzeptor durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass für durch Aufdampfen der organischen Flüssigkristallschichten hergestellte Filme grundsätzlich Photostrommessungen möglich sind. Bei Messungen an dem rein vorliegenden Triphenylen wurde eine Oberflächengenerierung der Ladungsträger mit einem symbatischen bzw. antibatischen Verlauf des Aktionsdiagrammes in Abhängigkeit von der Polung der bestrahlten Elektrode gefunden.

Es wurden Quantenausbeuten von 10^{-2} gefunden, was das Potential selbstorganisierender Systeme für Photovoltaikanwendungen aufzeigt. In der Literatur konnten bereits die Vorteile einer Verwendung flüssigkristalliner Systeme in organischen Solarzellen aufgezeigt werden.

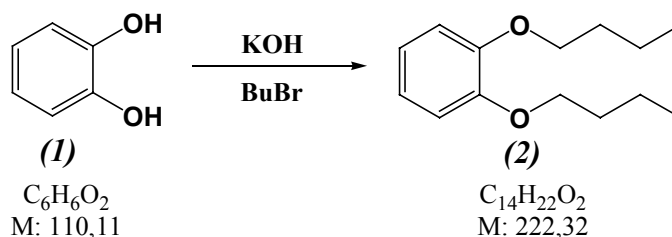
E Experimenteller Teil

1 Synthese asymmetrischer Triphenylenderivaten

In der Regel wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel der Klassifizierung „zur Synthese“ bzw. „p.a.“ ohne weitere Aufbereitung verwendet. Bei den Synthesestufen unter Argonatmosphäre wurden entsprechend trockene und entgaste Lösungsmittel und Reagenzien eingesetzt.

1.1 Synthese des Triphenylengerüsts

1.1.1 Synthese von 1,2-Dibutyloxybenzol [102]



Zu einer Lösung von 60,0 g (0,55 mol) 1,2-Dihydroxybenzol (**1**) (Brenzkatechin M = 110,11 g/mol) und 176 ml (1,63 mol) 1-Brombutan (M = 137,02 g/mol) in 350 ml Ethanol wurden 61,0 g (1,1 mol) Kaliumhydroxid, das zuvor in 50 ml Wasser gelöst wurde, getan und die Reaktionsmischung dann für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wurde das ausgefallene Kaliumbromid durch Zugabe von Wasser aufgelöst. Diese Lösung wurde nun dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Phase mit 50 ml Wasser wurde diese über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es blieb ein Zweiphasengemisch zurück, aus dem das nicht umgesetzte 1-Brombutan im Vakuum abkondensiert wurde. Nach der Destillation des hellbraunen Rohproduktes ($T_s \sim 135^\circ\text{C}$ bei $p = 3$ mbar) wurden 89,2 g (0,4 mol) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. DC-Untersuchungen zeigten aber, dass das Destillat nicht rein

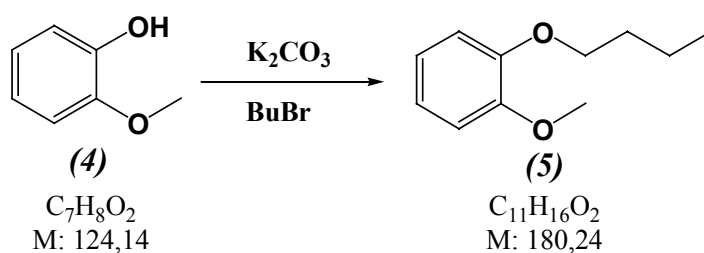
war, auch wenn im NMR keine zusätzlichen Peaks zu sehen waren. Das Destillat wurde wieder in 300 ml Ether aufgenommen und mit 1 molarer NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Dabei färbte sich die wässrige Phase dunkelgrün bis schwarz. Dies zeigte, dass noch bedeutende Reste von nicht umgesetzten Dihydroxybenzol vorhanden waren, welche die weitere Iodierung wirkungsvoll inhibieren. Ein Ausschütteln mit Natronlauge ist also für den weiteren Syntheseweg unumgänglich. Nach dem Extrahieren mit Natronlauge wurde die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos blieb und nochmals über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Ethers wurden 85,5 g (0,385 mol) 1,2-Dibutyloxybenzol (**2**) ($M = 222,32 \text{ g/mol}$) erhalten. Dies entspricht eine Ausbeute von 71 % der Theorie.

Analytik :

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6,87 (s, 4H, Aromaten-H), 3,99 (t, 4H, $J = 6,6 \text{ Hz}$), 1,81 (quin, 4H, $J = 5,7 \text{ Hz}$), 1,54 (sex, 4H, $J = 7,4 \text{ Hz}$), 0,95 (t, 6H, $J = 7,4 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 149,4 ; 121,0 ; 114,3 ; 69,0 ; 31,5 ; 19,3 ; 13,9

1.1.2 Synthese von 2-Butyloxyanisol [103]



Zu einer Lösung aus 71 ml (0,65 mol) Methoxyphenol (**4**) ($M = 124,14 \text{ g/mol}$) und 70,2 ml (0,65 mol) 1-Brombutan ($M = 137,02 \text{ g/mol}$) in 360 ml Ethanol wurden 150 g (1,08 mol) K_2CO_3 ($M = 138,2 \text{ g/mol}$) gegeben und 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag durch Zugabe von Wasser aufgelöst und die Lösung vier mal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde der

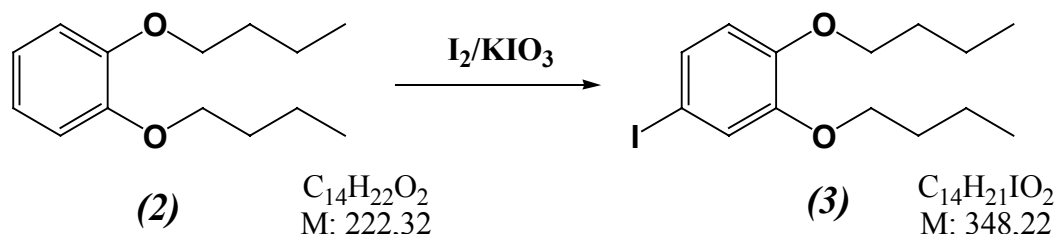
Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Aus dem zurückgebliebenen 2-Phasen-Gemisch wurde 1-Brombutan im Vakuum abkondensiert und das hellbraune Rohprodukt anschließend bei 80°C und 5 mbar destilliert. Es wurden 104,3 g (0,579 mol) 2-Butyloxyanisol (**5**) (M = 180,24 g/mol) als schwach gelbliches Öl erhalten. Dies entspricht einer theoretischen Ausbeute von 89 %.

Analytik :

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6,86 (s, 4H; Aromaten-H), 3,99 (t, 2H, J = 6,8 Hz), 3,82 (s, 3H), 1,82 (quin, 2H, J = 7,2 Hz), 1,48 (sex, 2H, J = 7,5 Hz), 0,96 (t, 3H, J = 7,4 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 149,6 ; 148,9 ; 120,9 ; 120,8 ; 113,3 ; 112,0 ; 68,7 ; 55,9 ; 31,4 ; 19,3 ; 13,9

1.1.3 Synthese von 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol [104]



Zu einer Zweiphasenmischung aus 194,3 g (0,875 mol) Dibutyloxybenzol (**2**) (M = 222,32 g/mol) in 300 ml Eisessig, 115 ml H_2O und 6 ml konz. H_2SO_4 wurden unter Rühren 89,3 g (0,352 mol) Iod (M = 253,8 g/mol) hinzugegeben und auf 40°C erwärmt. Anschließend wurden 37,7 g (0,214 mol) Iodsäure (M = 175,91 g/mol) in drei gleichen Portionen innerhalb 2 h hinzugefügt. Die Lösung wurde weitere 5 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Wasser und 250 ml Diethylether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Danach wurde die wässrige Phase nochmals mit 100 ml und 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 100 ml, dann mit 50 ml 10 prozentiger NaHSO_3 -Lsg. gewaschen. Danach wurde der Ether abrotiert und die Essigsäure im Hochvakuum abdestilliert. Der Rest wurde in 200 ml Diethylether aufgenommen und mehrmals mit

Na₂CO₃-Lsg. säurefrei gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abrotieren des Ethers wurden 200 g eines braunschwarzen, öligen Rohprodukts erhalten.

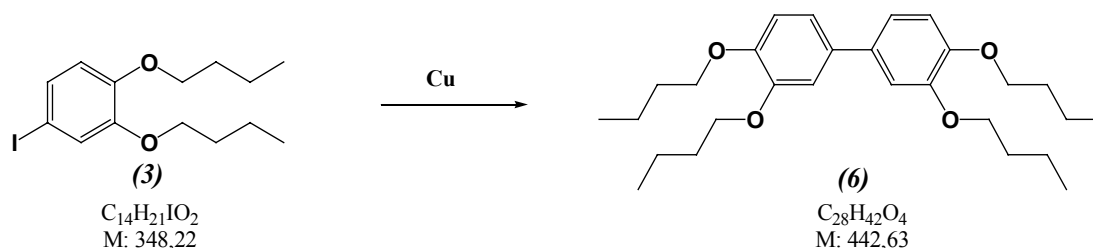
Zur weiteren Reinigung wurde eine Säulenchromatographie mit einer Säule von 10 cm Durchmesser und 30 cm Füllhöhe durchgeführt. Als Laufmittel wurde eine 1:5 CH₂Cl₂ / Petrolether-Mischung verwendet. Dabei handelt es sich aber im Wesentlichen um eine Filtration, da die Verunreinigungen am Silicagel haften bleiben. Es ergaben sich so 175 g (0,5 mol) orangefarbenes 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol (**3**) (M = 348,22 g/mol), entsprechend einer theoretischen Ausbeute von 57 %.

Analytik :

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,16 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,0 Hz), 7,12 (d, 1H, J = 2 Hz), 6,59 (d, 1H, J = 8,4 Hz), 3,94 (t, 4H, J = 6,6 Hz), 1,77 (m, 4H), 1,47 (m, 4H), 0,98 (t, 3H, J = 7,4 Hz), 0,95 (t, 3H, J = 7,4 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 150,2 ; 149,3 ; 129,8 ; 122,7 ; 115,8 ; 82,6 ; 69,1 ; 31,1 ; 19,2 ; 14,0

1.1.4 Synthese von 3,4,3',4'-Tetrabutylbiphenyl [105]



Zu 130 g (0,372 mol) Dibutyloxy-iodbenzol (**3**) (M = 348,22 g/mol) wurden 128 g Cu-Pulver, das über Nacht im Vakuumofen bei 200°C ausgeheizt worden war, gegeben. Nachdem das Reaktionsgefäß evakuiert und mit N₂ belüftet wurde, erhitzt man im Salzbad auf 280°C. Dabei wurde die Suspension von einem Flügelrührer mit Motorgetriebe gerührt. Ein schwach gelber Niederschlag bildete sich im Laufe der Reaktion. Nach 4 h wurde die Lösung abge-

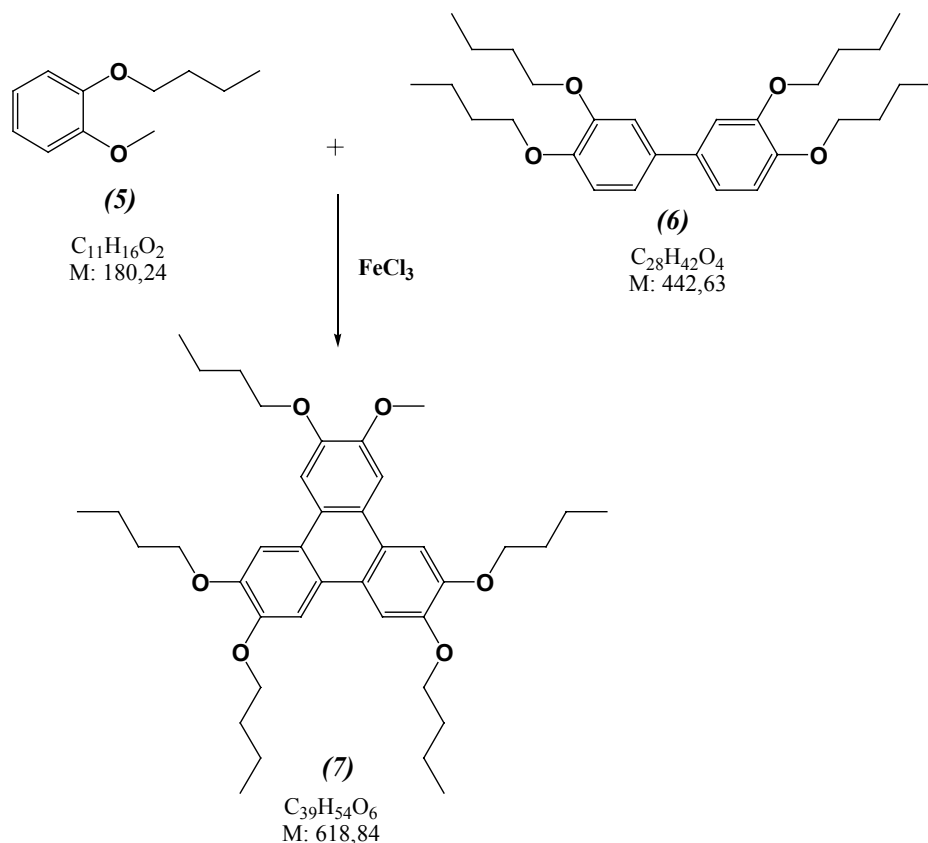
kühlt, der Rückstand mechanisch zerkeinert und zweimal mit je 100 ml Dichlormethan unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde der Feststoff abfiltriert und der feindispergierte, gelbliche Niederschlag abzentrifugiert. Nach abdestillieren des CH_2Cl_2 wurden 71,4 g braunes Rohprodukt erhalten. Durch mehrmaliges umkristallisieren in Ethanol werden weiße bis hellbraune Kristalle erhalten. Als Produkt wurden 34,3 g (0,078 mol) Tetrabutylxybiphenyl (M = 442,63 g/mol) erhalten. Dies entspricht 42 % der theoretischen Ausbeute.

Analytik :

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,05 (m, 4H, Aromaten-H), 6,92 (m, 2H, Aromaten-H), 4,04 (quart, 8H, J = 6,6 Hz), 1,82 (m, 8H), 1,52 (m, 8H), 0,98 (t, 12H, J = 7,4 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 149,3 ; 148,5 ; 134,4 ; 119,3 ; 114,2 ; 113,2 ; 69,3 ; 69,2 ; 31,5 ; 31,4 ; 19,3 ; 13,9

1.1.5 Synthese von 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutylxytriphenylen [103]



Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 35,9 g (0,081 mol) Tetrabutylxybiphenyl (**6**) ($M = 442,63$ g/mol) und 41,3 g (0,229 mol) 2-Butyloxyanisol (**5**) ($M = 180,24$ g/mol) in 400 ml CH_2Cl_2 wurden 1,3 ml konz. Schwefelsäure und 165 g (1 mol) Eisen(III)-chlorid schnell hinzugegeben, wobei die unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion anfangs weitergekühlt werden musste. Anschließend wurde noch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese in 1,5 Liter Methanol gegeben und über Nacht im Kühlschrank bzw. Eisfach abgekühlt. Der grün-schwarze Niederschlag wurde abgenutscht und mit eisgekühltem Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 42 g graues Rohprodukt. Dies wurde in CH_2Cl_2 gelöst und über Kieselgel filtriert. Man erhielt fliederfarbendes Rohprodukt, dass nun über eine im Durchmesser 10 cm Säule mit einer CH_2Cl_2 / Hexan-Mischung 1:1 gereinigt wurde. So erhielt man 29,5 g (0,048 mol) des schwach gelblichen Produktes (**7**) ($M = 618,84$ g/mol). Dies entspricht einer theoretischen Ausbeute von 59,3 %.

Analytik :

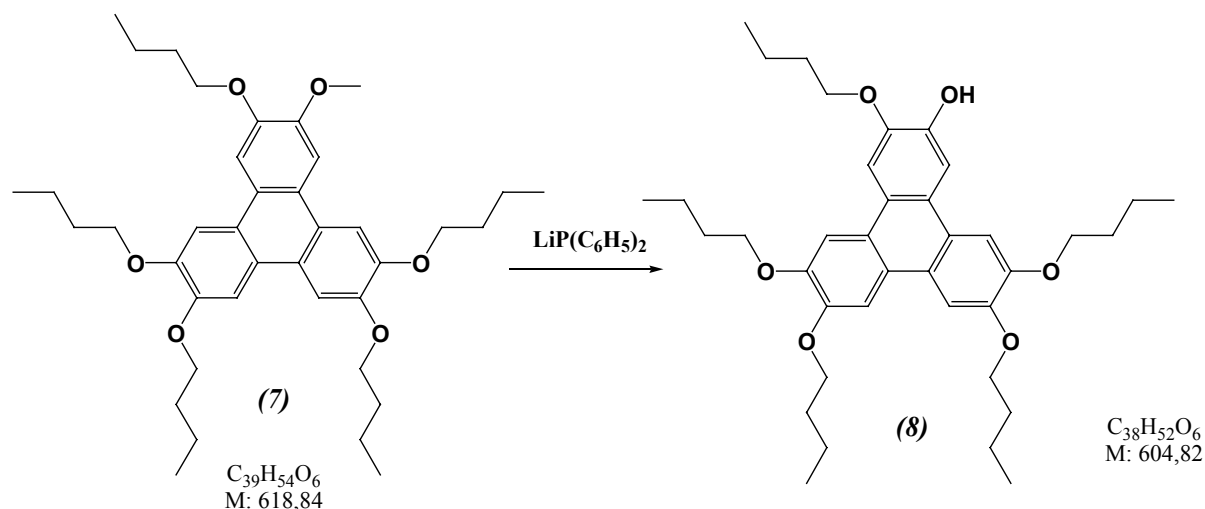
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,82 (m, 6H, Aromaten-H), 4,25 (m, 10H), 4,10 (s, 3H), 1,93 (m, 10H), 1,61 (m, 10H), 1,05 (t, 15H)

Die verschiedenen Butyloxygruppen wurden nicht aufgelöst.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 149,3 ; 149,1 ; 148,4 ; 123,7 ; 123,4 ; 107,4 ; 106,4 ; 105,1 ; 69,4 ; 69,1 ; 56,3 ; 31,5 ; 31,4 ; 19,4 ; 14,0

Die verschiedenen Butyloxy-Gruppen und Triphenylen-C-Atome wurden nur zum Teil aufgelöst.

1.1.6 Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen [106]



Vor der Reaktion wurde der Kolben ausgeheizt und mit N_2 geflutet. Danach wurden 1,80 g (0,259 mol) Lithiumpulver ($M = 6,94 \text{ g/mol}$) mit 50 ml trockenem THF versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der Heizquelle wurde eine Lösung von 14,21 g (0,079 mol) Chlordiphenylphosphin ($M = 179,87 \text{ g/mol}$) in 45 ml trockenem THF so zugetropft, dass durch die einsetzende exotherme Reaktion die Lösung weiter siedete. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese mit Hilfe einer Spritze zu 22,2 g (0,036 mol) 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen (7) unter N_2 -Atmosphäre gegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese langsam mit 100 ml Wasser und 25 ml konzentrierter HCl versetzt, wobei eine Gelbfärbung mit Trübung der Lösung und anschließender Bildung zweier Phasen auftrat. Anschließend wurde drei mal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Der Ether wurde nun am Rotationsverdampfer abgetrennt. Es wurden 36,2 g eines gelben Rohprodukts erhalten. Die Kristalle wurden zweimal aus 100 ml Ethanol umkristallisiert und man erhielt nach dem Trocknen 15,8 g (0,026 mol) weißes Produkt ($M = 604,82 \text{ g/mol}$). Dies entspricht einer theoretischen Ausbeute von 72,2 %.

Analytik :

$$\begin{aligned} {}^1\text{H-NMR (300 MHz, CDCl}_3) : \delta \text{ (ppm)} &= 7,95 - 7,76 \text{ (m, 6H, Aromaten-H)} \\ &= 4,29 \text{ (t, 2H, } J = 6,6 \text{ Hz)} \\ &= 4,25 - 4,18 \text{ (m, 8H)} \\ &= 1,92 \text{ (quin, 10H, } J = 6,8 \text{ Hz)} \\ &= 1,66-1,54 \text{ (m, 10H)} \\ &= 1,07-1,01 \text{ (m, 15H)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{13}\text{C-NMR (75 MHz, CDCl}_3) : \delta \text{ (ppm)} &= 149,4/149,1/148,5 ; 145,9 ; 145,3 ; 123,8 - 123,2 ; \\ &107,6/106,6/104,6 ; 69,5/69,4/69,0/68,9 ; 31,5/31,4/31,3 ; 19,4 ; 13,9/13,8 \end{aligned}$$

1.2 Synthese der Esterderivate [107]

Als Beispiel ist die Synthese von 3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-(1-adamantanoyl-methanoat) (Ada-PBT) angeführt.

Zu einer Lösung von 1,24 g (2,1 mmol) 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentybutyloxytriphenylen in 2 ml trockenem Pyridin wurden 0,48 g (2,4 mmol) Adamantanmethansäurechlorid unter N_2 -Atmosphäre hinzugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte und sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 h auf 60°C erwärmt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit 30 ml 3,7 prozentiger HCl und 30 ml Diethylether versetzt und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zusätzlich nochmals mit 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden dann hintereinander jeweils zweimal mit 20 ml 3,7 prozentiger HCl, 20 ml 5 prozentiger Na_2CO_3 -Lsg. und mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 , Abfiltrieren des Trocknungsmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt wiederholt zweimal in Ethanol umkristallisiert. Daraus erhielt man nach dem Trocknen 1,08 g ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mol) eines weißen Pulvers ($M = 767,04$ g/mol), was einer theoretischen Ausbeute von 67 % entspricht.

Analytik :

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,03 (s, 1H)
= 7,84 - 7,75 (m, 5H, restliche Aromaten-H)
= 4,23 (m, 11H)
= 2,58 (td, 15H)
= 2,16 (d, 10H)
= 1,58 (m, 10H)
= 1,06 - 1,02 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 149,7 – 148,8 ; 127,9 – 123,9 ; 116,6 ; 115,6 ; 108,1 – 106,0 ; 69,6 – 68,5 ; 38,9 ; 36,4 ; 31,3 ; 27,8 ; 19,2 ; 13,7

2 **Synthese symmetrischer Triphenylenderivat**en (2,3,6,7,10,11-Hexabutyloxytriphenylen)

Die Synthese des Eduktes 1,2-Dibutyloxybenzol erfolgte wie in Kapitel E unter 1.1.1 beschrieben. Von dem 1,2-Dibutyloxybenzol ($M = 222,32 \text{ g/mol}$) wurden 4,23 g (0,019 mol) in 40 ml eisgekühltes Dichlormethan CH_2Cl_2 gelöst. Dazu wurden 0,2 ml konz. Schwefelsäure und 13,2 g (0,08 mol) Eisen(III)-chlorid gegeben, wobei die einsetzende Reaktion weiter gekühlt wurde. Anschließend wurde noch 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 200 ml Methanol gegeben und im Eisfach über Nacht abgekühlt. Der grün-schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und mit eisgekühltem Methanol nachgewaschen. Das getrocknete Rohprodukt in Dichlormethan CH_2Cl_2 gelöst und mehrmals über Kieselgel filtriert. Das erhaltene rosa Rohprodukt wurde nun mehrmals mit einer CH_2Cl_2 / Hexan-Mischung 1:1 als Laufmittel gesäult, bis es annähernd farblos war. So erhielt man 2,1 g (0,0032 mol) des farblosen Produktes Hexabutyloxytriphenylen (HBT $M = 660 \text{ g/mol}$), was einer Ausbeute von 50,2 % entspricht.

zusätzliche manuelle Regelung ermöglichte es, in den Temperaturbereichen der Übergänge mit sehr viel geringerer Heizrate zu arbeiten. Die Proben wurden zuerst über die Klärtemperatur T_i erhitzt und dann durch die manuelle Steuerung abgekühlt bzw. wieder aufgeheizt.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenmessungen wurden mit einem Goniometer D5000 der Firma Siemens mit strichfokussiertem Primärstrahl im $\theta/2\theta$ -Modus und nickelgefilterter CuK_α -Strahlung der Wellenlänge $1,54 \text{ \AA}$ in einem Winkelbereich von $2\theta = 2\text{-}30^\circ$ und der jeweiligen Messtemperatur aufgenommen. Die Fokussierung erfolgt dabei nach Bragg-Brentano. Die erreichbare Auflösung beträgt $2\theta = 0,045^\circ$. Die Streuintensitäten wurden mit einem Szintillationszähler mit Energiediskriminator registriert.

Zur Temperierung der Proben wurde eine Heizzelle mit einem Pt100-Element zur Temperaturmessung gebaut, die an einem Temperatorkontroller Eurotherm 902P angeschlossen wurde. So konnte die Temperatur auf $\pm 0,1 \text{ K}$ genau geregelt werden.

Die Röntgenhochdruckmessungen wurden mit energiedispersiver Synchrotronstrahlung an der Station F4 im HASYLAB des Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt.

3.4 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 9 Spectrophotometer und einem UVIKON 922 Spectrophotometer der Firma Kontron Instruments mit einer spektralen Auflösung von jeweils 1 nm aufgenommen. Die Messungen erfolgten üblicherweise in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 200\text{-}400 \text{ nm}$.

3.5 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Für die frequenz- und temperaturabhängigen Messungen der komplexen dielektrischen Funktion wurde der von Kremer beschriebene Messaufbau verwendet. [108]

Die Temperatursteuerung Quatro der Firma Novocontrol erlaubte die Temperaturbestimmung an den Kondensatorplatten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ K. Innerhalb dieser Fehler-toleranz blieb die Temperatur während eines Messzyklusses konstant. Mit einem LCR Meter 4284A der Firma Hewlett-Packard wurde die Kapazität und der Widerstand des Kondensators in einem Frequenzbereich von 10^2 - 10^6 Hz gemessen.

Die Substanz befand sich als Dielektrikum zwischen zwei Stahlplatten in Plattenkondensatorgeometrie.

3.6 Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung

Schichtdicken und Oberflächenbeschaffenheit wurden mittels einem Surface Profiler Dektak³ST der Firma Sloan/Veeco Instruments bestimmt. Die angegebene Auflösung beträgt 1 Å.

3.7 NMR-Messungen

Kernresonanzspektren wurden in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem 300 MHz NMR-Gerät der Firma Bruker (Bruker AC 300) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde jeweils Chloroform- d_1 verwendet. Die Messfrequenz betrug bei ^1H -NMR 300 MHz und bei ^{13}C -NMR-Messungen 75 MHz.

3.8 Photoleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Photoleitfähigkeit und der Kennlinien wurden folgende Geräte verwendet :

XBO-Lampe von ARC (Acton Research Corporation mit 150 Watt

Lock-In-Amplifier Model SR850DSP der Firma SRS (Stanford Research Systems)

Ein Präzisions-Spannungsgeber der Firma Knick

Chopper Model SR540 der Firma SRS (Stanford Research Systems)

SMU (Source Measurement Unit) Keithley 236 zur Messung der Kennlinien

Turbomolekularpumpe TSH 055 der Firma Pfeiffer/Balzer

Intensitätsmessgerät S380 der Firma UDT (United Detector Technology)

F Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, Monatsheft Chem. **9**, 421 ff (1888).
- [2] O. Lehmann, Z. physik. Chem. **4**, 462 ff (1889).
- [3] D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, and V. Vill, "*Handbook of Liquid Crystals, Handbook of Liquid Crystals: Four Volume Set*".
- [4] B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, and J.H. Wendorff, Liq. Cryst. **20**, 627-633 (1996).
- [5] B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, and J.H. Wendorff, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **303**, 115-120 (1997).
- [6] B. Yahiaoui, A. Gharbi, M. Kleman, and J. Malthete, Eur. Phys. J. B **5**, 99-110 (1998).
- [7] D. Haarer, D. Adam, F. Simmerer, F. Closs, D. Funhoff, L. Haeussling, K. Siemensmeyer, H. Ringsdorf, and P. Schuhmacher, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **252-253**, 155-164 (1994).
- [8] R. Freudenmann, B. Behnisch, and M. Hanack, J. Mater. Chem. **11**, 1618-1624 (2001).
- [9] I.H. Stapf, V. Stümpflen, J.H. Wendorff, D.B. Spohn, and D. Möbius, Liq. Cryst. **23**, 613 ff (1997).
- [10] T. Hassheider, S.A. Benning, M.W. Lauhof, R. Oesterhaus, S. Alibert-Fouet, H. Bock, J.W. Goodby, M.D. Watson, K. Muellen, and H. Kitzerow, Proceedings of SPIE **5003**, 167-174 (2003).
- [11] I. McCulloch, W. Zhang, M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, D. Graham, M. Shkunov, D. Sparrowe, and S. Tierney, J. Mater. Chem. **13**, 2436 ff (2003).
- [12] H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, and D.D.C. Bradley, Appl. Phys. Lett. **77**, 406 ff (2000).
- [13] J.W. Goodby, M. Hird, D.R. Beattie, P. Hindmarsh, G.W. Gray, D.G. McDonnell, J.C. Jones, and T.J. Phillips, "*Discotic compounds for use in liquid crystal mixtures*", **WO 9429263**, 1994.
- [14] M. O'Neill, and S.M. Kelly, Adv. Mater. **15**, 1135-1146 (2003).
- [15] H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishuira, T. Nakamura, and Y. Shinagawa, Jpn. J. appl. Phys. **36**, 143 ff (1997).
- [16] K. Kawata, Chem. Rec. **2**, 59 ff (2002).
- [17] S. Kumar, and J.J. Naidu, Liq. Cryst. **29**, 899-906 (2002).
- [18] H. Cordes, Baranovskii S. D.; Kohary, K. Kohary, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, and J.H. Wendorff, Phys. Rev. B **63**, art. no. 094201 (2001).
- [19] R. Dabrowski, K. Czuprynski, J. Przedmojski, and B. Wazynska, Liq. Cryst. **14**, 1359-1369 (1993).

-
- [20] G.W. Gray, and A. Mosley, Chem. Commun. **4**, 147-148 (1976).
- [21] M. Heckmeier, G. Lüssem, K. Tarumi, and W. Becker, "*Flüssigkristalle für Aktivmatrix Flachbildschirme*", (http://www.merck.de/servlet/PB/show/1132890/Aktiv_Matrix_deutsch.pdf).
- [22] H. Hirschmann, S. Schuepfer, V. Reiffenrath, and S. Schoen, "*Nematic liquid crystal mixture suitable for liquid crystal display*", **EP 1215270**, 2002.
- [23] K. Takahashi, K. Takeuchi, and S. Kawakami, "*Active-matrix liquid crystal displays with low drive voltage and nematic liquid crystal compositions therefor*", **JP 2004059855**, 2004.
- [24] G.W. Gray, K.J. Harrison, and J.A. Nash, Chem. Commun. **11**, 431-432 (1974).
- [25] K. Czuprynski, J. Janik, and J.K. Moscicki, Liq. Cryst. **14**, 1371-1375 (1993).
- [26] C. Destrade, N.H. Tinh, and H. Gasparoux, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **71**, 111-135 (1981).
- [27] T.J. Philips, and J.C. Jones, Liq. Cryst. **16**, 805-812 (1994).
- [28] A. Kettner "*Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer diskotischer Triphenylenderivate*", Marburg (1998).
- [29] D. Pérez, and E. Guitián, Chem. Soc. Rev. **33**, 274-283 (2004).
- [30] B. Glüsen "*Ordnung und Beweglichkeit : Untersuchungen zur Struktur und Dynamik diskotischer Flüssigkristalle*", Marburg (1997).
- [31] S.U. Vallerien, M. Werth, F. Kremer, and H.W. Spiess, Liq. Cryst. **8**, 889-893 (1990).
- [32] Werth et al., Liq. Cryst. **10**, 759-770 (1991).
- [33] S. Kumar, Liq. Cryst. **31**, 1037-1059 (2004).
- [34] D. Caprion, L. Bellier-Castella, and J.P. Ryckaert, Phys. Rev. E **67**, 041703-1-8 (2003).
- [35] F.M. Mulder, J. Stride, S.J. Picken, P.H.J. Kouwer, M.P. de Haas, L.D.A. Siebbeles, and G.J. Kearley, J. Am. Chem. Soc. **125**, 3860-3866 (2003).
- [36] M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701-3706 (1955).
- [37] U. Buchenau, "*Glaszustand und Glasübergang*", (1991).
- [38] G. Adam, and H.J. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139-146 (1965).
- [39] W. Götze, and L. Sjögren, Transp. Theory Stat. Phys **24**, 801 ff (1995).
- [40] K. Kohary, H. Cordes, S.D. Baranovskii, P. Thomas, and J.H. Wendorff, Phys. Stat. Sol. B **241**, 76-82 (2004).
- [41] K. Kohary, H. Cordes, S.D. Baranovskii, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, and J.H. Wendorff, Phys. Rev. B **63**, art. no. 094202 (2001).
- [42] J. Cornil, V. Lemaire, J.- Calbert, and J.L. Brédas, Adv. Mater. **14**, 726-729 (2002).
-

-
- [43] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature* **371**, 141 ff (1994).
- [44] A. Ochse, A. Kettner, J. Kopitzke, J.H. Wendorff, and H. Bässler, *Phys. Chem. Chem. Phys* **1**, 1757-1760 (1999).
- [45] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Etzbach, K. Siemensmeier, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Adv. Mater.* **8**, 815-819 (1996).
- [46] T. Kreouzis, K.J. Donovan, N. Boden, R.J. Bushby, O.R. Lozman, and Q. Liu, *J. Chem. Phys.* **114**, 1797 ff (2001).
- [47] A.M. van de Craats, M.P. de Haas, and J.M. Warman, *Synth. Met.* **86**, 2125 ff (1997).
- [48] A.M. van de Craats, and J.M. Warman, *Adv. Mater.* **13**, 130 ff (2001).
- [49] B.R. Wegewijs, L.D.A. Siebbeles, N. Boden, R.J. Bushby, B. Movaghar, O.R. Lozman, Q. Liu, A. Pecchia, and L.A. Mason, *Phys. Rev. B* **65**, 245112 ff (2002).
- [50] J. Ruzyllo, "*Semiconductor glossary* ", (<http://semiconductor glossary.com/>).
- [51] A.J. Bard, and C.Y. Liu, *Letters to Nature* **418**, 162-164 (2002).
- [52] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, F.M. Bickelhaupt, and L.D.A. Siebbeles, *J. Chem. Phys.* **119**, 9809-9817 (2003).
- [53] R.C. Weast, and J.A. Melvin, "*Handbook of Chemistry and Physics* ", 63, CRC Press Inc., (1982-1983).
- [54] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes, *Nature* **376**, 498 ff (1995).
- [55] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger, *Science* **270**, 1789 ff (1995).
- [56] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Frie, and J.D. MacKenzie, *Science* **293**, 1119-1122 (2001).
- [57] S. Kumar, *Current Science* **82**, 256-257 (2002).
- [58] K. Pieterse, P.A. van Hal, R. Kleppinger, J.A.J.M. Vekemans, R.A.J. Janssen, and E.W. Meijer, *Chem. Mater.* **13**, 2675-2679 (2001).
- [59] G. Kestemont, V. de Halleux, M. Lehmann, D.A. Ivanov, M. Watson, and Y.H. Geerts, *Chem. Commun.* 2074-2075 (2001).
- [60] J. Nelson, *Science* **293**, 1059-1060 (2001).
- [61] C. Unterlechner "*Systeme für organische Leuchtdioden : Elektronische Eigenschaften von diskotischen Flüssigkristallen und segmentierten Poly(arylenvinylenen)* ", Marburg (1999).
-

-
- [62] L. Onsager, J. Chem. Phys. **2**, 599 ff (1934).
- [63] L. Onsager, Phys. Rev. **54**, 554-557 (1938).
- [64] J. Noolandi, and K.M. Hong, J. Chem. Phys. **70**, 3230-3236 (1979).
- [65] H. Bässler, S. Barth, T. Wehrmeister, and K. Müllen, J. Chem. Phys. **106**, 321-327 (1997).
- [66] D. Fox, M. Labes, and A. Weisenberger, "*Physics and Chemistry of the Organic Solid State*", Vol I, Interscience,.
- [67] J. Simon, and J.J. Andre, "*Molecular Semiconductors*", Springer Verlag,.
- [68] F. Gutman, and L.E. Lyons, "*Organic Semiconductors*".
- [69] H. Bässler, and H. Killesreiter, Phys. Stat. Sol. B **51**, 657-667 (1972).
- [70] B. Mulder, Philips Res. Rep. **4**, 1 ff (1968).
- [71] A.J. Bard, B.A. Gregg, and M.A. Fox, J. Phys. Chem. **94**, 1586-1598 (1990).
- [72] H. Bässler, S. Barth, H. Rost, and H.H. Hörhold, Phys. Rev. B **56**, 3844-3851 (1997).
- [73] N. Boden, R.J. Bushby, Z. Lu, and O.R. Lozman, Liq. Cryst. **28**, 657-661 (2001).
- [74] T. Yatabe, M.A. Harbison, J.D. Brand, M. Wagner, K. Müllen, P. Samori, and J.P. Rabe, J. Mater. Chem. **10**, 1519-1525 (2000).
- [75] S. Kumar, M. Manickam, S.K. Varshney, D.S.S. Rao, and S.K. Prasad, J. Mater. Chem. **10**, 2483-2489 (2000).
- [76] M.T. Allen, S. Diele, K.D.M. Harris, T. Hegmann, B.M. Kariuki, D. Lose, J.A. Preece, and C. Tschierske, Macromolecules **11**, 302-311 (2001).
- [77] R. Dhar, R.S. Pandey, and V.K. Agrawal, Indian Journal of Pure & Applied Physics **40**, 901-907 (2002).
- [78] U. Maschke, F. Roussel, F. Benmouna, A. Daoudi, J.-M. Buisine, X. Coqueret, and M. Benmouna, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **365**, 287-295 (2001).
- [79] Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara, and H. Takatsu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **364**, 851-858 (2001).
- [80] Y. Yutaka, and E. Okabe, "*Nematic liquid crystal compositions with wide mesophase range and low threshold voltage and displays therewith*", **JP 2004182881**, 2004.
- [81] Roempp, "*Roempp Chemie Lexikon*", Georg Thieme Verlag, (1999).
- [82] N. Boden, R.J. Bushby, B. Movaghar, O.R. Lozman, Q. Liu, A. Pecchia, L.A. Mason, B.R. Wegewijs, and L.D.A. Siebbeles, Phys. Rev. B **65**, 1-8 (2002).
- [83] N. Boden, and R.J. Bushby, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 2333 ff (2000).
-

-
- [84] R. Dhar, and S.L. Srivastava, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 79-90 (2001).
- [85] X. Zhou, H. Chen, and M. Iwamoto, *J. Chem. Phys.* **120**, 1832-1836 (2004).
- [86] H. Stegemeyer, and H. Onusseit, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **111**, 31-43 (1984).
- [87] N. Boden, R.J. Bushby, G. Cooke, O.R. Lozman, and Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7915-7916 (2001).
- [88] W. Becker, and H.J. Lemp, "*100 years of liquid crystals expertise at Merck KGaA*", (<http://www.merck.de/servlet/PB/show/1338880/SID2004%20100%20Years.pdf>).
- [89] H.G. Elias, "*Makromoleküle*", Sechste, Wiley VCH, (2001).
- [90] J. Kopitzke "*Monomere und polymere Pentain- und Triphenylensysteme : Beeinflussung der Struktur, der dynamischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften durch chemische Modifizierung und Nanostrukturierung*", Marburg (2000).
- [91] T.A. Witten, and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400-1403 (1981).
- [92] P. Meakin, *Phys. Rev. A* **33**, 3371-3382 (1986).
- [93] C. Baehr, M. Ebert, G. Frick, and J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **7**, 601-606 (1990).
- [94] S. Hurlley, *Science* **296**, 983 ff (2002).
- [95] S. Zimmermann, J.H. Wendorff, and C. Weder, *Chem. Mater.* **14**, 2218-2223 (2002).
- [96] R. Pratibha, and N.V. Madhusudana, *Adv. Mater.* **1(3-4)**, 111-116 (1985).
- [97] R.G. Caflisch, Z.Y. Chen, and N.A. Berker, *Phys. Rev. A* **30**, 2562-2567 (1984).
- [98] Z. Chen, and J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.* **80**, 2151-2162 (1984).
- [99] R. Alben, *J. Chem. Phys.* **59**, 4299-4304 (1973).
- [100] J. Cognard, and C. Ganguillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49**, 33-37 (1978).
- [101] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Academic Press, Inc., (1973).
- [102] H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, and J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **10**, 161-168 (1991).
- [103] P. Schuhmacher, P. Henderson, and H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **18**, 191-195 (1995).
- [104] H.O. Wirth, O. Königstein, and W. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 84-104 (1960).
- [105] E. Späth, and K. Giban, *Monatsheft Chem.* **55**, 342-351 (1930).
- [106] R.E. Ireland, and D.M. Walba, *Org. Synth. Coll. Vol IV*, 567-570 (1988).
- [107] T.S. Wheeler, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 478-481 (1952).
- [108] F. Kremer, D. Boese, G. Meier, and E.W. Fischer, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **80**, 129 ff (1989).
-

G Anhang

1 Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom Januar 2001 bis zum September 2004 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Professor Wendorff angefertigt.

Professor Wendorff gilt mein Dank für die vollkommene Unterstützung, die interessante Aufgabenstellung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle und die jederzeit gewährten Freiheiten zur Bearbeitung des Themas.

Professor Greiner danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Zuverfügungstellung eines Laborplatzes in seiner Arbeitsgruppe, den ich länger in Beschlag nehmen durfte als geplant.

Professor Bässler gilt mein Dank für die lehrreichen Diskussionen über Ladungsträgergeneration in organischen Materialien und die zur Verfügungstellung der optischen Messaufbauten in seiner Arbeitsgruppe.

Dr. Felix Porsch danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der energiedispersiven Röntgenmessungen am HASYLAB und dem angenehmen Aufenthalt in Hamburg.

Dr. Hans Ahsbahs gilt mein Dank für die Hilfe bei der Probenpräparation der Druckzellen und für sein großes Wissen auf diesem Gebiet. Sehr interessant waren die selbstkonstruierten „Hilfsmittel“, die nicht nur bei mir und meinen Vertiefern gut ankamen. Ich wünsche ihm noch sehr viel Erfolg bei der „Vermarktung“ seines Rubinfluoreszenzmikroskops und weiterhin beste Gesundheit.

Desweiteren bedanke ich mich bei meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe : Roland Dersch und Martin Graeser für das Korrekturlesen und ihre spannenden Geschichten von der Bioterrorismusbekämpfung und Geschichten ihrer Urlaubsabenteuer. Ralf Wombacher für die Einladungen zum Spieleabend, wo ich immerhin einmal teilnehmen konnte. Arndt Reuning einfach nur für seinen köstlichen Humor. Sven Zimmermann und Thomas Frese für die jahrelange Zugbegleitung. Armin Bayer für die Einführung in optoelektronische „Abenteuer“. Frédéric Laquai für die witzige Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe Bässler.

Dr. Uchtmann für seine unendliche Geduld, wenn ich mal wieder an seinen Computer musste und die jederzeitige Benutzung seines mikroskopischen Aufbaus.

Martin Steinhart, Christopher Stillings, Alexander Valenca und Jörg Kopitzke für den Tratsch und Klatsch im Kaffeeraum.

Daniel Placke, Markus Rudisile, Stefanie Schlitt, Michael Stasiak, Nils Füchtjohann und Max von Bistram wünsche ich viel Erfolg in der Forschung.

Seifi ebenso Erfolg bei der Zusammenstellung seiner Vernissage „Natur pur“.

Gabi ter Laak für die vielen gemeinsamen Jahre im Büro und das sie wieder vollständig auf die Beine kommt.

Bei meinen zahlreichen Vertiefen, die aktiv an dieser Doktorarbeit mitgewirkt haben.

Den guten Seelen der Verwaltung Elke Waschk und Rigobert „Rüko“ Donner.

Meinen Eltern für ihre Rücksicht und Unterstützung während meines Studiums.

Und last but not least den Mitarbeitern der E- und Feinmechanikerwerkstatt, insbesondere W. Kröschel, Martin Claar und Katja Bender, ohne die ein vernünftiges wissenschaftliches Arbeiten erst gar nicht möglich wäre.

Mein abschließender Dank gilt meiner Freundin Bianca für ihre unendliche Geduld, die vielen gemeinsamen Stunden in der UB, während denen diese Arbeit entstanden ist und einfach dafür, dass es sie gibt.

2 **Konferenzteilnahmen und Tagungsbeiträge**

- European Conference on liquid crystals (ECLC), Halle/Saale, 2001

- Heraeus-Ferienkurs 2001 „Bildgebung von der atomaren Auflösung zur Ganzkörper-tomographie“ in Halle/Saale

- 30. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 2002

- 31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz, 2003; A. Bayer, S. Zimmermann, B. Brandl „Charge Carrier Mobility in Columnar Discotics“ (Vortrag)

- 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle/Saale, 2004; B. Brandl, F. Porsch, J. H. Wendorff „Pressure-induced structural changes in a columnar discotic liquid crystal“ (Poster)

- Heraeus-Ferienkurs 2004 „Dynamik in dünnen Schichten und Grenzflächen“ in Magdeburg

3 Curriculum vitae

Name Bernd Brandl
Geburtstag 14. Juli 1974
Familienstand ledig

Schulbildung

1980-1984 Grundschule Rodheim
1984-1990 Gesamtschule Biebertal
1990-1993 Friedrich-Feld-Gymnasium Giessen

Studium

WS 1993/94 Mathematikstudium an der Justus-Liebig-Universität Giessen
SS 1994-SS 2000 Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität Giessen
Okt. 2000 Diplomarbeit bei der Degussa-Hüls AG zum Thema
„Phasentransferkatalysierte Epoxidierung von Olefinen mit
Wasserstoffperoxid und Peroxowolframaten bzw. Peroxomolybdaten“
Okt. 2000 Diplom, Gesamtnote „gut“

Promotion

Jan. 2001 Promotionsbeginn bei Prof. Wendorff an der Philipps-Universität
Marburg
Okt. 2004 Disputation

4 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass meine Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und dabei keine andere als die von mir ausdrücklich erwähnten Quellen und Hilfen (Dr. F. Porsch bei den Röntgendruckmessungen am HASYLAB und Dr. H. Ahsbahs bei der Präparation der Saphirstempelzelle) verwendet wurden.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den