

Numerische Simulation und experimentelle Untersuchung flüssigkristalliner Direktorfelder

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

von Diplom-Chemiker

Heinrich Matthias

Paderborn 2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 2003 bis zum März 2008 im Fachgebiet der physikalischen Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Schmidt

eingereicht am: 31.03.08

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.08

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Kitzerow für die spannende Aufgabenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die Freiräume bei der Ausgestaltung der Arbeit.

Frau Prof. Schmidt möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates danken.

Ich bedanke mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung des Projekts.

Des Weiteren danke ich

- Prof. Wehrspohn, Dr. S. Schweizer und Dr. S. Matthias für die exzellente Kooperation und die Bereitstellung von makroporösem Silizium
- Prof. Picken und Dr. Kreuzer für die Synthese der glasartig erstarrenden Flüssigkristalle
- Dr. T. Röder und Dr. G. Mertens für die Einarbeitung in ihre jeweiligen Forschungsgebiete
- Dr. S. Benning für die Hilfe bei den Fluoreszenzspektren und Dr. A. Hoischen für diversen „technischen Support“
- Frau G. Jünemann und Frau G. Ar für die Kolloidkugel-Synthesen
- Prof. S. Johnson für die Generosität, die Welt an seinen immensen Forschungsaktivitäten teilhaben zu lassen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise Physikalische Chemie an der Universität Paderborn für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Physikalischer Hintergrund	5
2.1 Flüssigkristalle.....	5
2.1.1 Klassifikation von Flüssigkristallen	5
2.1.2 Physikalische Eigenschaften	10
2.1.3 Defekte in flüssigkristallinen Strukturen.....	15
2.1.4 Einführung in die Kontinuumstheorie	19
2.1.5 Theorie der Phasenübergänge.....	22
2.2 Photonische Kristalle.....	27
2.2.1 Grundlagen	27
2.2.2 Mathematische Beschreibung Photonischer Kristalle	29
3 Computersimulation mesogener Phasen	31
3.1 Einleitung	33
3.2 Simulationen auf Basis des Ausrichtungstensors	34
3.3 Implementation der Algorithmen	37
3.4 Diskussion und Validierung	41
3.4.1 Bewertung des Q-Tensor-Simulationsverfahrens.....	41
3.4.2 Charakterisierung der Programme.....	43
3.5 Berechnung optischer Eigenschaften doppelbrechender Medien.....	46
3.5.1 Jones-Formalismus	47
3.5.2 Berreman-Methode.....	48
4 Experimenteller Teil	53
4.1 Konfokale Fluoreszenz-Polarisations-Mikroskopie	53
4.1.1 Grundlagen	53
4.1.2 Beschreibung des experimentellen Aufbaus.....	59
4.2 Charakterisierung des verwendeten Farbstoffs	60

5 Ergebnisse	63
5.1 Fokal-konische Strukturen	63
5.2 Nematischer Flüssigkristall in Mikrokavitäten	69
5.2.1 Einführung in die Thematik	69
5.2.2 Präparation der invertierten Poren.....	72
5.2.3 Nematischer Flüssigkristall in unmodulierten Poren	74
5.2.4 Nematischer Flüssigkristall in modulierten Poren	82
5.3 Cholesterischer Flüssigkristall in Mikrokavitäten.....	88
5.3.1 Einleitung	88
5.3.2 Cholesterische Direktorfelder in unmodulierten Poren.....	90
5.3.3 Cholesterische Direktorfelder in modulierten Poren.....	93
5.4 Direktorfelder um Kolloidpartikel	98
5.4.1 Grundlagen und Motivation	98
5.4.2 Kolloidkugeln in nematischer Umgebung.....	100
5.4.3 Anisotrope Partikel.....	103
5.5 Optische Charakterisierung von makroporösem Silizium	106
5.5.1 Zweidimensionale Photonische Kristalle	106
5.5.2 Dreidimensionale Photonische Kristalle	111
5.6 Kontaktpräparat.....	114
6 Zusammenfassung und Ausblick	123
7 Anhang	127
7.1 Symbol-Verzeichnis	127
7.2 Abkürzungsverzeichnis	129
7.3 Materialparameter des Flüssigkristalls 5CB	130
7.4 Farbprofile der FCPM-Aufnahmen.....	131
7.5 Eigene Veröffentlichungen	132
8 Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung und Zielsetzung

Die naturwissenschaftliche Forschung der letzten Jahrzehnte ist gekennzeichnet von einer zunehmenden Verzahnung von experimenteller Forschung und theoretischer Beschreibung. Insbesondere seit der Entwicklung immer schnellerer Mikroprozessoren ist die numerische Simulation physikalischer Vorgänge zu einem wichtigen Werkzeug der gegenwärtigen Forschung geworden. Auf dem Gebiet der Kontinuumstheorie und der optischen Eigenschaften von Flüssigkristallen war es vor allem Dwight D. Berreman, der die Basis zur computergestützten Modellierung insbesondere im Hinblick auf ein tieferes Verständnis von Flüssigkristallanzeigen gelegt hat [1,2].

Eine weitere zentrale Entwicklung der modernen Physik ist die sich stetig verbessernde Technik zur Feinstrukturierung von Materie im Mikrometer- bis Nanometerbereich. Auf dem Gebiet der Optik sind in den letzten 20 Jahren enorme Anstrengungen unternommen worden, um periodische dielektrische Materialien, so genannte Photonische Kristalle, herzustellen und theoretisch zu verstehen. In Analogie zu Elektronen im periodischen elektrostatischen Potentialfeld (Kristall) erfahren Photonen im Photonischen Kristall Vielfachstreuung, die sich experimentell als Bandlücke nachweisen lässt. Die Abstimmbarkeit dieses für elektromagnetische Wellen verbotenen Spektralbereichs ist ein aktuelles Forschungsgebiet, das den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildet. Untersucht wurde in erster Linie makroporöses Silizium, das in einem photoelektrochemischen Ätzverfahren aus hexagonal lithographierten Siliziumscheiben hergestellt wird [3]. Um auch in der dritten Dimension eine optische Bandlücke zu erzeugen, ist der Durchmesser der in das Silizium geätzten Poren moduliert worden. Eine Füllung dieser Poren mit steuerbar optisch anisotropen Materialien wie Flüssigkristallen ermöglicht eine Abstimmung der Bandlücke durch Temperaturänderung oder Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder [4]. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse dieser Techniken. Grundlegend hierfür ist die experimentelle und theoretische Bestimmung der flüssigkristallinen Direktorfelder, die in modulierten Poren der Größenordnung von einem Mikrometer auftreten.

Ein erst in jüngster Zeit entwickeltes Werkzeug zur Visualisierung molekularer Orientierungen ist die Konfokale Fluoreszenz-Polarisations-Mikroskopie (engl. FCPM) [5]. Neben der Verwendung von polarisiertem Licht zeichnet sich diese Methode dadurch aus, dass ein anisometrischer Fluoreszenz-Farbstoff verwendet wird, der sich parallel zum Direktor der flüssigkristallinen Gastphase ausrichtet. In Abhängigkeit von der Orientierung

der Polarisatoren wird so die molekulare Ausrichtung in ein Helligkeitsmuster übersetzt. Durch Abrastern der Probe lassen sich Bilder von Schnittebenen erstellen, die durch Wahl der geeigneten Fokustiefe räumliche Informationen über Direktorfelder liefern. Im Gegensatz dazu lässt sich mit der klassischen Polarisationsmikroskopie nur ein zweidimensionales Bild erzeugen, das durch Integration der Lichtintensität entlang des doppelbrechenden optischen Wegs entsteht.

Für ein tiefer gehendes Verständnis komplexer Direktorfelder ist eine numerische Simulation des entsprechenden Probenvolumens unerlässlich. Neben der Monte-Carlo- und der molekular-dynamischen Methode hat sich in der Flüssigkristallforschung das iterative Verfahren nach dem Landau-de Gennes-Formalismus etabliert [6,7]. Dieser Ansatz beschreibt die freie Energiedichte über den Q-Tensor, der sich aus den lokalen Direktorkomponenten und dem skalaren Ordnungsparameter berechnen lässt. Die Gleichgewichts-Konfiguration wird angenähert, indem das Funktional der Freien Energie nach der Euler-Lagrange-Gleichung minimiert wird. Unter Vernachlässigung fluid-dynamischer Effekte geschieht die Implementation am einfachsten durch räumliche Diskretisierung des Probenvolumens nach der Finite-Elemente-Methode.

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich wie folgt: Das einführende Kapitel 5.1 ist in erster Linie der Charakterisierung des FCPM-Verfahrens gewidmet. Die Möglichkeiten und Grenzen des FCPM-Verfahrens werden anhand von fokal-konischen Strukturen aufgezeigt, die sich durch eine komplexe dreidimensionale Direktorkonfiguration auszeichnen. In den folgenden beiden Unterkapiteln werden dann die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Flüssigkristalline Direktorfelder in zylindrischer Geometrie sind ein seit mehr als 30 Jahren intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Der hier gewählte Ansatz besteht darin, die Poren in makroporösem Silizium mit einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall zu invertieren und anschließend mit FCPM zu untersuchen. In Kapitel 5.2 stehen zunächst nematische Direktorfelder im Fokus, während es in Kapitel 5.3 um cholesterische Direktorfelder geht. In beiden Fällen werden sowohl modulierte als auch unmodulierte Poren betrachtet. Die inverse Problemstellung zur Untersuchung kleiner Hohlräume besteht darin, Direktorfelder um Mikropartikel zu analysieren. Dies geschieht in Kapitel 5.4, wo aufgezeigt wird, in welchem Maße eine einheitliche nematische Molekülausrichtung durch die Anwesenheit kugel- beziehungsweise stäbchenförmiger Partikel deformiert wird. In den beiden abschließenden Kapiteln des Ergebnisteils steht die Berechnung optischer Eigenschaften im Vordergrund. In Kapitel 5.5 wird in knapper Form dargelegt, welche Auswirkungen die ermittelten Direktorfelder auf die optischen Eigenschaften von makro-

porösem Silizium haben. Die dort vorgestellten Betrachtungen sind auch als Motivationsgrundlage zu verstehen, warum die Thematik der Direktorfeldanalyse kleiner Hohlräume in dieser Arbeit aufgegriffen worden ist. Neben der Untersuchung cholesterischer Defekte mit Hilfe von FCPM steht die Berreman-Methode im Mittelpunkt von Kapitel 5.6. In dieser Studie wird die Entstehung von Interferenzfarben geklärt, die an einem einfachen Kontaktpräparat auftreten.

2 Physikalischer Hintergrund

2.1 Flüssigkristalle

Im Forschungsgebiet „Weiche Materie“ (engl. soft matter) nehmen Flüssigkristalle eine Sonderstellung ein. Während die Polymer- und Kolloidforschung erst in den letzten Jahrzehnten in den Fokus von Physikern rückte, reicht die wissenschaftliche Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern in der Flüssigkristallforschung viel weiter zurück. Bedingt durch die Kombination von Fluidität und Kristallinität besitzen Flüssigkristalle eine Fülle physikalisch interessanter Eigenschaften. Hinzu kommt, dass keine andere Stoffklasse der organischen Chemie ein derart komplexes Phasenverhalten aufweist. Dieses Phasenverhalten wird im Folgenden kurz eingeführt, während die für diese Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften anschließend diskutiert werden.

2.1.1 Klassifikation von Flüssigkristallen

Die von de Gennes und Prost vorgeschlagene Definition beschreibt Flüssigkristalle als Mesophase, die zusätzlich zur Anisotropie physikalischer Eigenschaften auch in mindestens einer Raumrichtung eine Ordnung besitzt, die für Flüssigkeiten charakteristisch ist [8]. Die erste Bedingung spiegelt sich in der Formanisotropie der molekularen Bausteine wider. Diese kann auf verschiedene Art realisiert sein: So unterscheidet man u. a. stäbchenförmige (kalamitische), scheibchenförmige (diskoide), brettartige (sanidische) und gebogene (bananenförmige) Molekularstrukturen. Abhängig davon, wie der Phasenübergang induziert wird, lassen sich außerdem thermotrope, barotrope und lyotrope Flüssigkristalle unterscheiden. Bei den beiden ersten Klassen ist die Ausbildung der Mesophase abhängig von Temperatur bzw. Druck, während bei lyotropen Phasen Konzentrationsänderungen des Lösungsmittels entscheidend sind. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird ausschließlich die auch technisch wichtigste Klasse der thermotropen kalamitischen Flüssigkristalle betrachtet.

Zu den am intensivsten untersuchten flüssigkristallinen Substanzklassen gehören die Cyanobiphenyle. Am Beispiel des in dieser Arbeit vielfach verwendeten p-Pentyl-p'-Cyanobiphenyl (5CB) lassen sich die wichtigsten Strukturmerkmale eines Flüssigkristalls gut veranschaulichen.

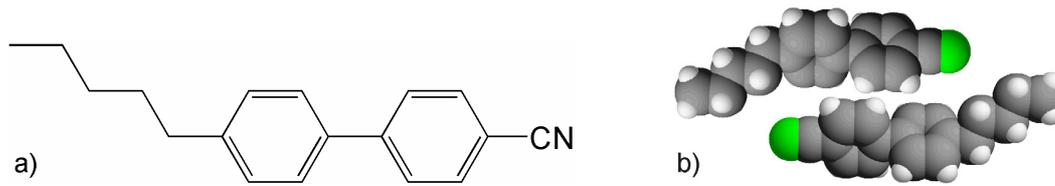


Abb. 2.1: a) Strukturformel von 5CB b) Antiparallele Anlagerung aufgrund des longitudinalen Dipolmoments (Kalottenmodell)

5CB ist, da die Benzolringe gegeneinander verdrillt sind, kein flaches Molekül, sondern näherungsweise ein starres Stäbchen mit einer Länge von 20-25 Å und einer Breite von ca. 5 Å [9]. Das Zentralgerüst wird gebildet vom delokalisierten π -Elektronen-System und definiert die Moleküllängsachse. Neben dieser ausgeprägten Formanisotropie, charakterisiert durch ein Länge-Breite-Verhältnis von 3-8 [10], sind starke anziehende Wechselwirkungen für das Auftreten von Mesogenität unerlässlich. Dazu zählen zum Beispiel Dipol- und Elektron-Donor-Akzeptor Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen [11].

Prinzipiell lassen sich in Abhängigkeit von der Dimensionalität der molekularen Korrelation vier Basistypen mesomorpher Phasen unterscheiden [12]:

1. Die nematische Phase besitzt keine Positionsfernordnung, aber eine Anisotropie der Korrelationsfunktion (Orientierungsfernordnung). Ihre chirale Variante zeichnet sich durch eine Verdrillung des Direktorfeldes aus und wird als cholesterische Phase bezeichnet.
2. Die smektische Phase weist eine eindimensionale Translationskorrelation auf, die einer molekularen Schichtstruktur entspricht.
3. Kolumnare Phasen zeigen zweidimensionale Korrelationen und bestehen z. B. aus Säulen diskoider Moleküle.
4. Kubische Phasen sind in allen drei Dimensionen räumlich korreliert. Im Bereich der thermotropen Flüssigkristalle gehören dazu die so genannten Blauen Phasen, die in einem schmalen Temperaturintervall zwischen der cholesterischen und der isotropen Phase auftreten [8].

In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevante nematische Phase und ihre chirale Variante eingehender diskutiert. Im Anschluss daran werden die flüssigkristallinen Polymere kurz vorgestellt.

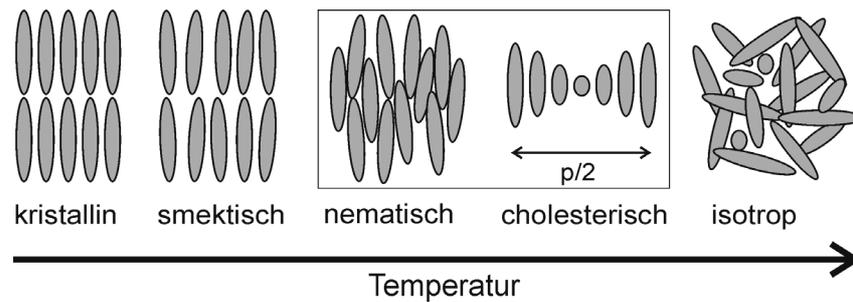


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Mesophasen eines calamitischen thermotropen Flüssigkristalls. Die cholesterische Phase ist die chirale Version der nematischen Phase und wird durch die Ganghöhe p charakterisiert.

Die nematische Phase

Die für technische Anwendungen wichtigste flüssigkristalline Phase ist die nematische Phase. Sie lässt sich durch die lokale Vorzugsrichtung ihrer Moleküle, den Direktor \mathbf{n} , charakterisieren. Zwei im Hinblick auf Computer-Simulationen mesogener Phasen wichtige Eigenschaften des Direktors sollen hier hervorgehoben werden:

- Die Länge spielt keine Rolle und wird stets auf Eins normiert.
- Die Moleküle lassen sich als Zylinder mit Rotations- und Zentrosymmetrie betrachten, d. h. sie gehören zur Punktgruppe $D_{\infty h}$. Daher sind \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$ physikalisch äquivalent, der Direktor \mathbf{n} ist also ein Pseudo-Vektor.

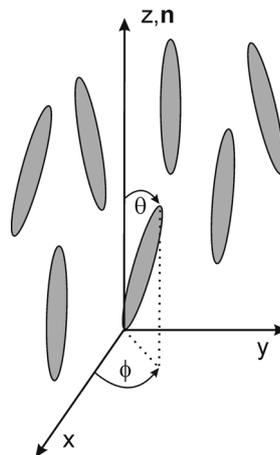


Abb. 2.3: Die grundlegende Geometrie für alle weiteren Betrachtungen: Der Direktor \mathbf{n} ist parallel zur z -Achse ausgerichtet. Ein beliebiges Molekül i weist einen Polwinkel θ zum Direktor und seine Projektion in die xy -Ebene einen Azimutwinkel ϕ zur x -Achse auf.

Bei einem nematischen Flüssigkristall handelt es sich um eine fluide Phase. Die Güte der Molekülausrichtung sinkt mit zunehmender Temperatur und wird am einfachsten durch den skalaren Ordnungsparameter S wiedergegeben [13]

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle. \quad (2.1)$$

Die spitzen Klammern stehen für die Mittelung über ein kleines Volumen und der Winkel θ ist der Polwinkel zwischen dem Direktor \mathbf{n} und der jeweiligen Moleküllängsachse. Eine perfekte Ordnung des Kristalls bedeutet $\theta = 0$ und damit $S = 1$, während in der isotropen Phase der skalare Ordnungsparameter verschwindet. Dies entspricht einem mittleren Polwinkel von $\theta = 54,74^\circ$, dem so genannten magischen Winkel. Liegt dagegen die mittlere Orientierung im Grenzfall senkrecht zum Direktor, so gilt $S = -1/2$. Typische Werte für einen nematischen Flüssigkristall bewegen sich zwischen $S = 0,4$ und $S = 0,7$. Eine eingehendere Analyse der Temperaturabhängigkeit von S geschieht im Rahmen der Maier-Saupe-Theorie, die in Kapitel 2.1.5 behandelt wird.

Die mit Abstand meisten nematischen Verbindungen sind optisch uniaxial, d. h. die molekulare Verteilungsfunktion besitzt axiale Symmetrie. Die optische Achse liegt parallel zum Direktor. Biaxiale nematische Flüssigkristalle treten bei anisotropen Mizellen und einigen mesogenen Polymeren auf und lassen sich durch einen Quader repräsentieren [12].

Die cholesterische Phase

Chiralität als Eigenschaft von Objekten ohne Spiegelsymmetrie ist ein in der Natur häufiges Phänomen. Daher ist es wenig überraschend, dass auch die erste flüssigkristalline Phase an Derivaten des chiralen Naturstoffs Cholesterol entdeckt wurde [14]. Sind die Moleküle selbst chiral oder ist ein chiraler Dotierstoff anwesend, verdrillt sich die nematische Phase und bildet die cholesterische Phase N^* aus (siehe Abb. 2.2). In ihrer einfachsten Form, der helikalen Struktur, tritt eine Twistachse senkrecht zu den cholesterischen Schichten auf. Die Ganghöhe p ist definiert als die Weglänge, innerhalb derer sich der Azimut-Winkel des Direktors um 2π ändert. Auf Grund der Ununterscheidbarkeit von \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$ ist die Periodizität jedoch nur halb so groß. Als Chiralität wird die Größe $q = 2\pi/p$ bezeichnet, so dass $q = 0$ als nematischer Grenzfall angesehen werden kann. Die Ganghöhe kann ein positives oder negatives Vorzeichen haben und ist abhängig von der Temperatur und der Art der Substanz bzw. der Konzentration des chiralen Zusatzstoffes. Das Verdrillungsvermögen eines chiralen Additivs zu einer nematischen Gastphase wird als helical twisting power (HTP) bezeichnet und ist definiert als [15]

$$(HTP)_e = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = -(HTP)_{e^*}. \quad (2.2)$$

Die Enantiomere e und e^* induzieren eine entgegen gesetzte Händigkeit der Helix.

Allgemein lässt sich eine helikale Struktur durch drei Pseudovektoren beschreiben:

1. Der nematische Direktor \mathbf{n} als Mittelwert der lokalen molekularen Ausrichtung
2. Die Helixachse \mathbf{t} , die für Ganghöhen kleiner als die Wellenlänge des Lichts gleichzeitig die optische Achse darstellt
3. Das Vektorprodukt \mathbf{o} aus beiden Größen: $\mathbf{o} = \mathbf{n} \times \mathbf{t}$

Während die Helixachse für eine defektfreie cholesterische Phase eine konstante Richtung aufweist, variieren \mathbf{n} und \mathbf{o} abhängig von der z -Position. Zu beachten ist, dass nur dem nematischen Direktor physikalische Realität zukommt, während die beiden anderen Direktoren mathematische Konstrukte sind.

Flüssigkristalline Polymere

Die kommerzielle Einführung im Jahr 1984 weist flüssigkristalline Polymere als eine der jüngsten Polymerklassen aus. Der bekannteste Vertreter ist Aramid (Kevlar™), ein langkettiges synthetisches Polyamid. Generell setzen sich flüssigkristalline Polymere aus Bausteinen zusammen, die ihrerseits mesogene Eigenschaften haben. Abhängig von der Lage der mesogenen Einheiten werden Hauptketten- und Seitenkettenpolymere unterschieden. Bei letzteren sind Zwischensegmente (Spacer) oder eine flexible Polymerkette wichtig, um die Ausrichtung der Mesogene nicht einzuschränken.

Die Verbindung des Zwischensegments an das Mesogen ist auf zwei Arten möglich: Eine „end-on“-Fixierung geschieht über das Ende, eine „side-on“-Fixierung über die Seite des Mesogens. Die folgende Übersicht gibt schematisch die Klassifizierung linearer flüssigkristalliner Polymere wieder.

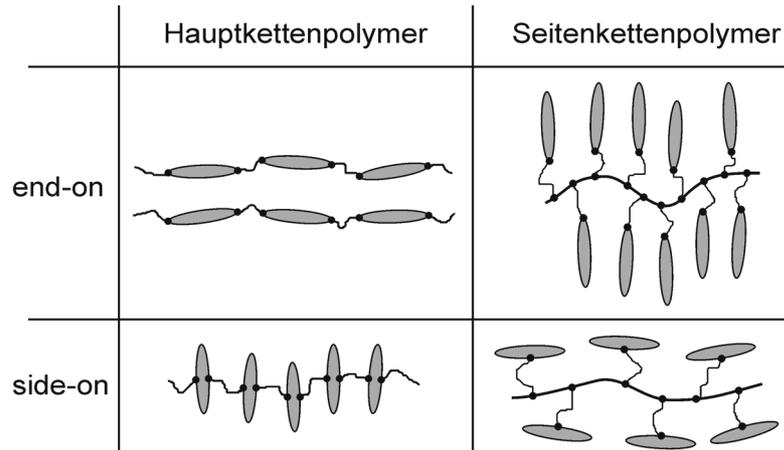


Abb. 2.3: Schemazeichnungen der Grundtypen linearer flüssigkristalliner Polymere

2.1.2 Physikalische Eigenschaften

Die für die Anwendung von Flüssigkristallen in abstimmbaren Photonischen Kristallen wichtigste physikalische Eigenschaft ist der Brechungsindex. Dessen Modulierbarkeit unter Einfluss elektrischer oder magnetischer Felder sowie durch Temperaturänderung wird im Folgenden diskutiert. Im letzten Abschnitt wird auf die Oberflächenverankerung von Flüssigkristallen eingegangen, die eine ganz entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Direktorkonfigurationen ausübt.

Anisotropie

Bedingt durch die Ausrichtung ihrer anisometrischen Moleküle weisen flüssigkristalline Phasen eine auch makroskopisch bemerkbare Anisotropie auf. Dies hat zur Folge, dass Größen wie der Brechungsindex n , die dielektrische Permittivität ε und die magnetische Permeabilität μ durch Tensoren zweiter Stufe beschrieben werden. Liegt der Direktor parallel zur z -Achse (Abb. 2), treten im uniaxialen Fall zwei Eigenwerte des Tensors auf, die den Wert der jeweiligen Größe entlang und senkrecht zur optischen Achse angeben

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & n_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & n_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Als Anisotropie im engeren Sinne bezeichnet man die Differenz der beiden Eigenwerte. So heißt z. B. die Größe $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ dielektrische Anisotropie. Die optische Anisotropie Δn wird auch als Doppelbrechung bezeichnet und kann bei thermotropen Flüssigkristallen von 0,05 bis 0,45 variieren. Wichtig ist außerdem der Mittelwert der jeweiligen Größen, der sich z. B. im Fall der Permeabilität berechnet nach:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_{\parallel} + 2\mu_{\perp}}{3} \quad (2.4)$$

Mit den tensoriellen Größen ε und μ lauten die makroskopischen Zusammenhänge zwischen der elektrischen Verschiebungsdichte \mathbf{D} und der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} einerseits sowie der magnetischen Induktion \mathbf{B} und der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} andererseits

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (2.5)$$

Damit gilt für die elektrische und die magnetische Energiedichte:

$$f_E = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \quad f_M = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (2.6)$$

Diese beiden Gleichungen bilden die Basis für Direktorfeld-Simulationen unter dem Einfluss von orientierenden Feldern. Mit Hilfe der jeweiligen Suszeptibilitäts-Tensoren

$$\chi^E = \varepsilon_r - \mathbf{I} \quad \chi^M = \mu_r - \mathbf{I} \quad (2.7)$$

lassen sich die Polarisation \mathbf{P} und die Magnetisierung \mathbf{M} für schwache Felder formulieren als

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^E \mathbf{E} \quad \mathbf{M} = \mu_0^{-1} \chi^M \mathbf{B}. \quad (2.8)$$

Ein von außen angelegtes Feld liegt im Allgemeinen nicht parallel zu \mathbf{P} oder \mathbf{M} , so dass ein Drehmoment auf die Moleküle einwirkt. Ist die Anisotropie wie bei den meisten calamitischen Flüssigkristallen positiv, wird der Direktor parallel zum Feld ausgerichtet. Liegt aber z. B. ein laterales Dipolmoment vor ($\Delta\varepsilon < 0$), wird eine senkrechte Ausrichtung induziert. Der geringe Betrag der magnetischen Anisotropie hat zur Folge, dass eine Molekülausrichtung in magnetischen Feldern nur mit großen Feldstärken möglich ist.

Die Ausbreitung von Licht in uniaxialen Medien wird ebenfalls von der tensoriellen Natur von ε und μ beeinflusst. Da für optische Frequenzen $\mu = \mathbf{I}$ angenommen werden kann, gelten für den ordentlichen (n_o) bzw. außerordentlichen Brechungsindex (n_e) die einfachen Beziehungen:

$$n_o = \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \quad n_e = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}} \quad (2.9)$$

Abhängig vom Wellenvektor \mathbf{k} erfahren die in das anisotrope Medium eintretenden elektromagnetischen Wellen unterschiedliche Brechungsindizes. Grafisch lässt sich dieser Sachverhalt an einem so genannten Indexellipsoid veranschaulichen.

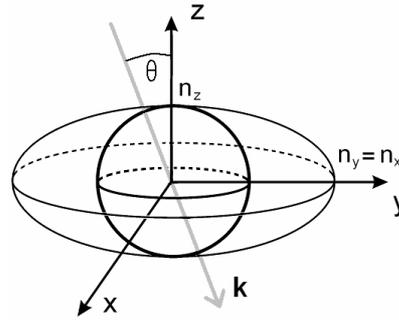


Abb. 2.4: Indexellipsoid für einen optisch positiven einachsigen Kristall

Die innere Kugel (ordentliche Welle) und das Ellipsoid (außerordentliche Welle) werden beschrieben durch die Gleichungen

$$n^2 = \varepsilon_{\perp} \quad \frac{n_z^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{n_x^2 + n_y^2}{\varepsilon_{\parallel}} = 1, \quad (2.10)$$

die sich aus den Fresnel-Gleichungen, angewandt auf anisotrope Medien, herleiten lassen. Liegt zwischen dem Wellenvektor \mathbf{k} und der optischen Achse z ein Winkel θ , gilt für den effektiven Brechungsindex des außerordentlichen Strahls:

$$n_{eff}(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.11)$$

Wellenlängen - und Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex

Die in dieser Arbeit untersuchten Photonischen Kristalle weisen Bandlücken im nahen Infrarot-Bereich auf. Ein wichtiges Forschungsziel ist die Analyse der Abstimmbarkeit dieser Bandlücken durch Temperaturänderung. Daher ist eine möglichst genaue Kenntnis der Wellenlängen - und Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex wünschenswert. Mit diesem Thema befassen sich aktuelle Publikationen [16,17] von Wu und Mitarbeitern, in denen die bestehenden Ein- und Dreibänder Modelle zu so genannten erweiterten Cauchy-Gleichungen ausgearbeitet wurden. Die Bändermodelle basieren auf semi-empirischen Ansätzen, bei denen die Polarisierbarkeit eines nematischen Flüssigkristalls über elektronische Resonanz-Absorptionswellenlängen und Oszillatorstärken abgeschätzt wird. Das Einband-Modell mittelt die entsprechenden Wellenlängen und Oszillatorstärken, während das Dreibänder-Modell einen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergang und zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge betrachtet. Für Wellenlängen, die deutlich oberhalb der elektronischen Resonanzen liegen, können beide Ansätze in eine Potenzreihe entwickelt werden

$$n_i = A_i + \frac{B_i}{\lambda^2} + \frac{C_i}{\lambda^4}. \quad (2.12)$$

Der Index i bezieht sich auf die isotrope Phase oder, im nematischen Zustand, auf die ordentliche oder die außerordentliche Welle. Die Koeffizienten A , B und C sind die entsprechenden erweiterten Cauchy-Koeffizienten (siehe Anhang), die linear vom Ordnungsgrad abhängig sind. Mit dieser Gleichung können die Brechungsindizes des gesamten sichtbaren und infraroten Spektralbereichs mit Ausnahme der IR-Banden berechnet werden [9].

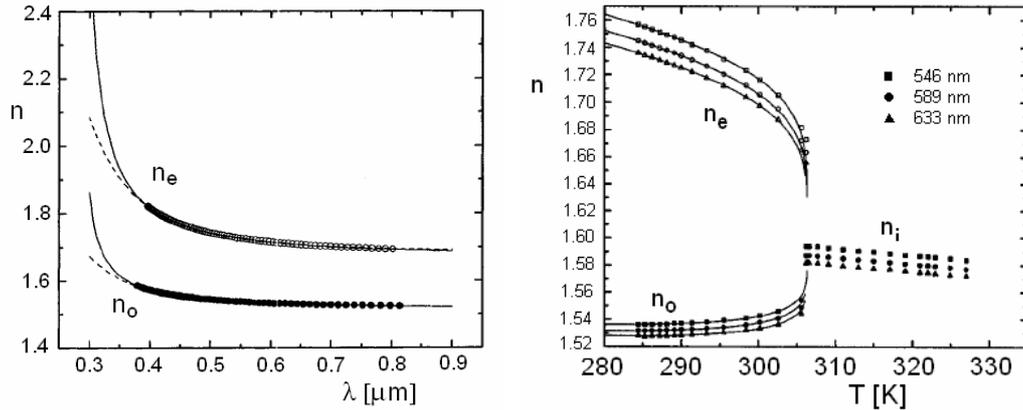


Abb. 2.5: Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex für 5CB [16,17]. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem erweiterten Cauchy Modell bzw. dem Vier-Parameter Modell.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur kann auf zwei Einflussfaktoren zurückgeführt werden. Nach dem Drei-Bänder Modell ist die Abnahme des Ordnungsgrades mit steigender Temperatur von größerer, die Abnahme der Dichte dagegen von geringerer Bedeutung [9]. Dies erklärt die Konvergenz der beiden Brechungsindizes n_e und n_o vor dem Phasenübergang, da durch den abnehmenden Ordnungsgrad die jeweils andere Komponente des Brechungsindex stärker ins Gewicht fällt. Um die Temperaturabhängigkeit zu quantifizieren, haben Wu und Mitarbeiter ein Vier-Parameter Modell entwickelt

$$n_e(T) = A - BT + \frac{2(\Delta n)_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta \quad n_o(T) = A - BT - \frac{(\Delta n)_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta. \quad (2.13)$$

Der Exponent β ist eine Materialkonstante, $(\Delta n)_0$ ist die Doppelbrechung des kristallinen Zustands und die Parameter A und B stehen über $A - BT = \langle n(T) \rangle$ mit dem mittleren Brechungsindex in Beziehung. Eine Reihenentwicklung für $n_e(T)$ und $n_o(T)$ analog zu Gl. (2.12) liefert nur für Temperaturen fern vom Klärpunkt akzeptable Ergebnisse. Für den in dieser Arbeit vielfach verwendeten Flüssigkristall 5CB mit niedrigem Klärpunkt muss daher auf Gleichung (2.13) zurückgegriffen werden.

Oberflächenverankerung von Flüssigkristallen

Bei den meisten Anwendungen im technischen wie im wissenschaftlichen Bereich wird die Substratoberfläche beschichtet, um die Flüssigkristallmoleküle am Rand einheitlich zu orientieren. Auf diese Art lässt sich das resultierende Direktorfeld wirksam kontrollieren. Außerdem wird eine Domänenbildung erschwert, die zu unerwünschten Lichtstreuungseffekten führt. Die größte Bedeutung für diese Arbeit hat die senkrechte (homöotrope) Randorientierung, die über Behandlung der Oberfläche mit z. B. Lezithin oder Silanen erreicht werden kann. Der zweite Grenzfall ist die planare Orientierung, die mit oder ohne Vorzugsrichtung auftreten kann. Für elektrooptische Anwendungen ist es zudem bedeutsam, dass eine geringe Abweichung von 0° bis ca. 15° (Pretilt-Winkel) von der planaren Orientierung auftreten kann.

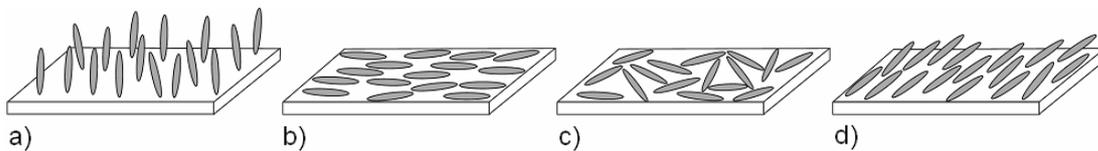


Abb. 2.6: Die verschiedenen Verankerungsarten: a) homöotrop, b) planar mit Vorzugsrichtung, c) planar-frei, d) Verankerung unter Pretilt-Winkel.

Jede Abweichung von der Vorzugsrichtung der Flüssigkristallmoleküle erhöht die Oberflächenenergie. Wird die Vorzugsrichtung analog zu Abb. 2.3 durch (θ_0, φ_0) charakterisiert, lassen sich polare und azimutale Oberflächenenergiedichten unterscheiden. Im Grenzfall kleiner Abweichungen sind beide Energiedichten proportional zum Quadrat der Abweichung von der Vorzugsrichtung [12]. Für den polaren Anteil ist die bekannteste Potenzialfunktion das Rapini-Papoular Verankerungspotenzial, formuliert als

$$f_R = \frac{1}{2} W_p \sin^2(\theta - \theta_0) \quad (2.14)$$

mit W_p als polaren Verankerungskoeffizienten. Abhängig vom Betrag dieses Koeffizienten spricht man von starker oder schwacher Verankerung. Probleme bei der Anwendung des Oberflächenterms in numerischen Simulationen bereiten a) fehlende oder unzureichend genaue Daten der Verankerungskoeffizienten und b) der geringe Wissensstand über deren Temperaturabhängigkeit. Daher wurde in dieser Arbeit stets die Näherung einer starken Verankerung angenommen.

2.1.3 Defekte in flüssigkristallinen Strukturen

Die theoretische und die experimentelle Analyse von flüssigkristallinen Direktorfeldern sind eng mit dem Phänomen der topologischen Defekte verbunden. Unvollständige Relaxation oder inkompatible Randbedingungen führen zu Singularitäten, die durch diskontinuierliche Änderungen der molekularen Ausrichtung gekennzeichnet sind. Defekte sind ein wichtiges Thema im Ergebnisteil dieser Arbeit, so dass an dieser Stelle ein Einstieg in die Thematik gegeben werden soll.

Topologische Defekte treten in den verschiedensten Systemen auf, so z. B. in superfluidem Helium und kristallinen Festkörpern. Generell werden, abhängig von der Dimensionalität, Punkt-, Linien-, Flächen- und Volumendefekte unterschieden. Ihr gemeinsames Merkmal besteht darin, dass der Ordnungsparameter des Systems im Defektkern nicht definiert ist. Flüssigkristalle eignen sich in besonderer Weise zum Studium von Defektstrukturen. Die Gründe liegen einerseits in der leichten Erzeugbarkeit von Defekten, andererseits in der guten Detektierbarkeit mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie und verwandter mikroskopischer Verfahren. Im dreidimensionalen Raum können in uniaxialen nematischen Flüssigkristallen zwei stabile Grundtypen topologischer Defekte auftreten, nämlich Punkt- und Liniendefekte. Letztere gehören zur Gruppe der Disklinationen. Diese lassen sich in Keil- und Schraubendisklinationen (engl. *wedge-* bzw. *twist-disclinations*) unterscheiden, die formal über so genannte Volterra-Dislokationen erzeugt werden können [12]. Dislokationen beinhalten die Verschiebung von Material, was in Form von Translation und Rotation geschehen kann. In Flüssigkristallen führen nur Rotationsdislokationen, üblicherweise als Disklinationen bezeichnet, zu Defektstrukturen. Die Defektlinie liegt bei Keildisklinationen senkrecht zum Direktor, bei den theoretisch komplizierteren Schraubendisklinationen dagegen parallel.

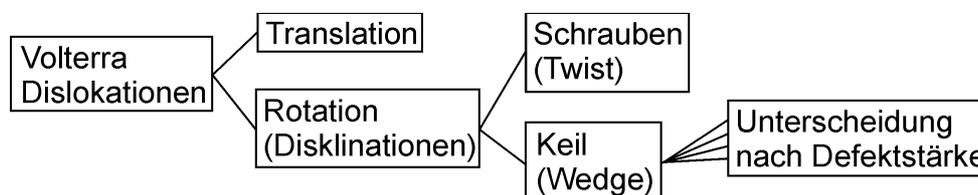


Abb. 2.7: Formale Klassifikation der in Flüssigkristallen auftretenden Liniendefekte.

Die Einstufung eines Liniendefekts nach seiner Defektstärke m kann auf folgende Weise ermittelt werden: Um die Defektlinie wird eine Schleife („Burgers-Schleife“) gelegt, deren Raumpunkte mit den Direktoren im Ordnungsparameterraum („Hodograph“) in Verbindung gebracht werden. Wird mit α der Drehwinkel im Hodographen bezeichnet, so gilt für

die Defektstärke $m = \alpha/2\pi$. Das Vorzeichen von m ergibt sich aus dem Umstand, ob der Drehsinn der Burgers-Schleife und der Direktoren im Hodographen gleichsinnig oder gegensinnig erfolgt. Das Verfahren für Punktdefekte verläuft analog, allerdings muss hier die Burgers-Schleife durch eine Kugel ersetzt werden [18]. Liniendefekte können gruppentheoretisch mit Hilfe der ersten Homotopie-Gruppe klassifiziert werden, Punktdefekte dagegen über die zweite. Für eine weiterführende Behandlung dieser Thematik sei auf die Literatur verwiesen [12,19].

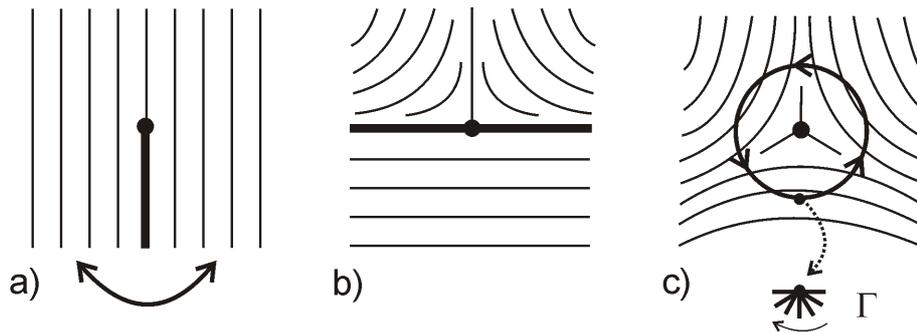


Abb. 2.8: Volterra-Prozess für eine Keildisklination der Stärke $m = -1/2$ (verändert nach [12]). Der Schnitt in das Direktorfeld wird geöffnet und mit Material aufgefüllt. In Bild c) sind das relaxierte Direktorfeld, eine Burgers-Schleife um den Defektkern und der Hodograph Γ eingezeichnet. Ein analoges Verfahren unter Entnahme von Material führt zu einem Defekt der Stärke $+1/2$.

Defekte in nematischen Flüssigkristallen

Die Äquivalenz von \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$ hat zur Folge, dass alle in nematischer Umgebung auftretenden Defektstärken ganzzahlige Vielfache von $\pm 1/2$ sind. Mathematisch generieren lassen sich planare Defekte (= Querschnitte durch Liniendefekte) über ortsabhängige Direktoren mit den Koordinaten

$$n_x = \cos(m\theta + c) \quad n_y = \sin(m\theta + c). \quad (2.15)$$

Die Defektstärke wird mit m bezeichnet, $\theta = \arctan(y/x)$ und c ist eine Konstante.

Dass von der Vielzahl an topologisch möglichen Defekttypen im Allgemeinen nur wenige im realen Experiment beobachtet werden, kann auf energetische Ursachen zurückgeführt werden. Unter Voraussetzung der Einkonstantennäherung und planarer Geometrie ist die Energie eines Defektkerns proportional zu m^2 , so dass in der Praxis fast ausschließlich Defekte mit der Stärke $m = \pm 1/2$ angetroffen werden.

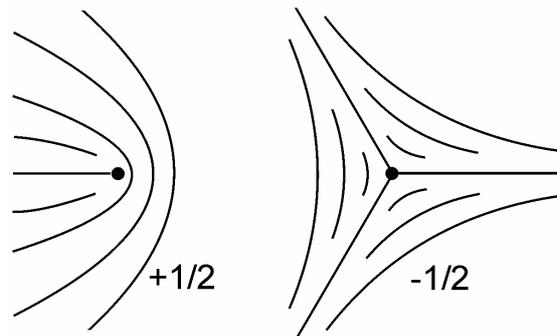


Abb. 2.9: Direktorkonfigurationen der beiden wichtigsten Defektstärken von Liniendefekten.

Im Gegensatz zu Defekten halbzahliger Stärke erfahren ganzzahlige Defekte im dreidimensionalen Raum wichtige Transformationen:

- In zylindrischer Geometrie kann die Singularität durch Ausweichen in die dritte Dimension (engl. *escape*) aufgehoben und damit die Defektenergie reduziert werden. Dieses Motiv wird im Ergebnisteil dieser Arbeit eingehender behandelt.
- Ein singulärer ganzzahliger Defektkern ist topologisch äquivalent zu dem entsprechenden halbzahligen Ringdefekt. Auch dieses Thema ist Gegenstand der Diskussionen im Ergebnisteil.

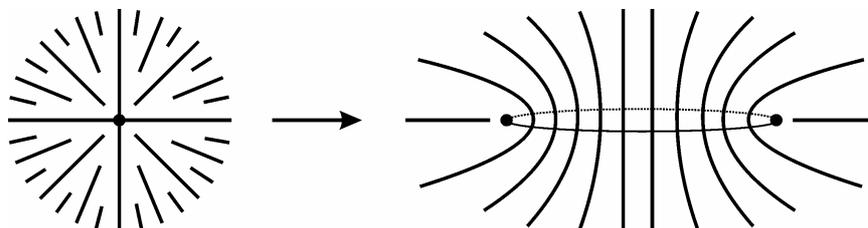


Abb. 2.10: Übergang eines radialen +1 Defektkerns in einen +1/2-Ringdefekt.

Defekte in cholesterischen Flüssigkristallen

Wie bereits in Kapitel 2.2 dargelegt, werden cholesterische Direktorfelder durch einen Satz von drei Direktoren definiert. Neben dem nematischen Direktor \mathbf{n} sind dies die Helixachse \mathbf{t} sowie das Vektorprodukt $\mathbf{o} = \mathbf{n} \times \mathbf{t}$. Eine Klassifikation cholesterischer Defektzentren erfolgt nach dem jeweils kontinuierlichen Direktor:

- \mathbf{n} ist kontinuierlich, \mathbf{t} und \mathbf{o} sind diskontinuierlich: λ -Defekt
- \mathbf{t} ist kontinuierlich, \mathbf{o} und \mathbf{n} sind diskontinuierlich: χ -Defekt
- \mathbf{o} ist kontinuierlich, \mathbf{n} und \mathbf{t} sind diskontinuierlich: τ -Defekt

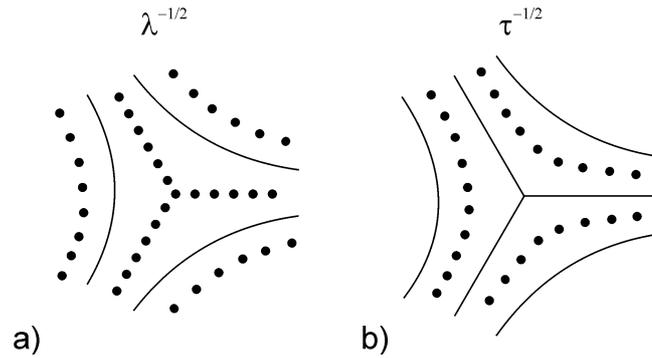


Abb. 2.11: Hyperbolische Disklinationen in der cholesterischen Phase.

Anhand von Abbildung 2.11 lässt sich das Klassifikationsprinzip gut veranschaulichen: Nur der Direktor, welcher parallel zur Defektlinie ausgerichtet ist, kann kontinuierlich sein. Dies ist im Fall von 2.11 a) der nematische Direktor \mathbf{n} und bei 2.11 b) der Direktor \mathbf{o} .

Eine häufig zu beobachtende Defektstruktur ergibt sich, wenn instabile Dislokationen von χ -Linientyp in Defektpaare aus λ - und τ -Disklinationen zerfallen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.12 c) wiedergegeben, wo ein $\lambda^{-1/2}$ - $\lambda^{+1/2}$ -Defektpaar abgebildet ist, das formal aus der Dissoziation eines χ -Liniendefekts der Stärke 1 hergeleitet werden kann (siehe auch Kap. 5.6). Der Burgers-Vektor \mathbf{b} derartiger χ -Liniendefekte kann dabei ein Vielfaches der halbzahligen Ganghöhe sein.

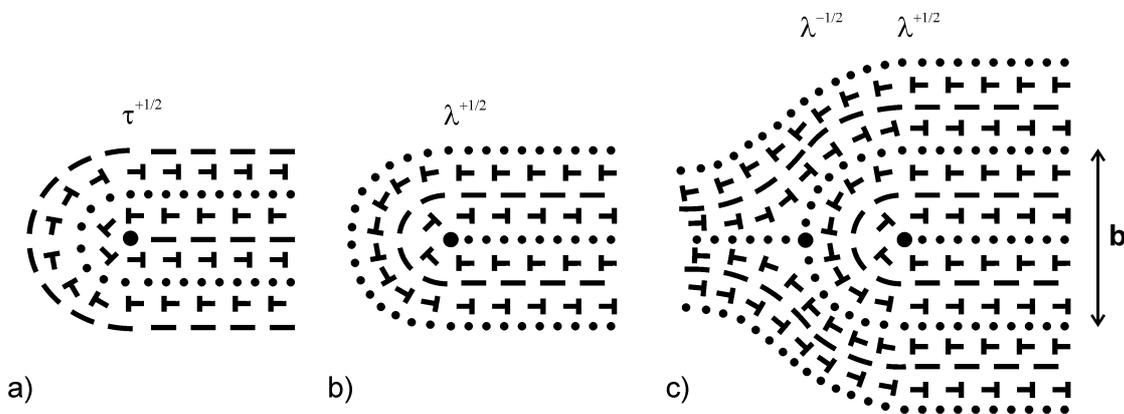


Abb. 2.12: Cholesterische Disklinationen (Liniendefekte), dargestellt in der Nagel-Konvention. Unter c) ist ein Defektpaar wiedergegeben, dessen Burgers-Vektor \mathbf{b} einer Ganghöhe entspricht.

Cholesterische Defektstrukturen lassen sich am besten in der so genannten *fingerprint*-Textur studieren. In dieser Konfiguration liegt die Helixachse in der Schichtebene, so dass die cholesterischen Schichten direkt sichtbar werden. Erreicht werden kann dies z. B. durch homöotrope Beschichtung der Substratoberfläche oder durch Anlegen elektrischer Felder (vgl. auch Kap. 5.6). Nach der ersten Methode ist das Präparat für Abbildung 2.13

gefertigt worden. Verwendet wurde dieselbe glasartig erstarrende cholesterische Mischung, wie sie auch für die Erzeugung fokal-konischer Strukturen (Kap. 5.1) genutzt wurde. Wird der Flüssigkristall in sehr dünner Schicht (ca. 5 μm) auf ein homöotrop beschichtetes Deckgläschen aufgetragen, entsteht eine große Vielfalt von Defektstrukturen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.13 wiedergegeben, wo verschiedene λ - und τ -Defekte zu sehen sind. Für eine systematische Darstellung sei auf die Referenz [20] verwiesen. Dort klassifizieren Pierron und Mitarbeiter die auftretenden Defektstrukturen, die sie an einem ähnlichen System mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie untersucht haben.

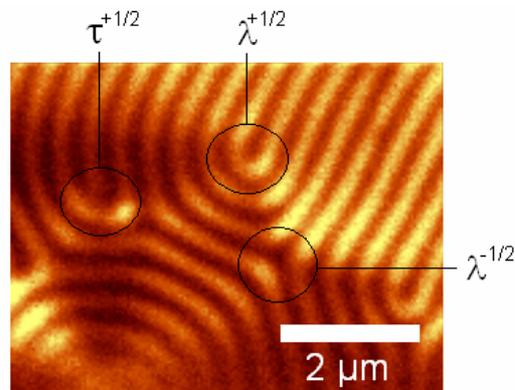


Abb. 2.13: FCPM-Aufnahme (gekreuzte Polarisatoren) von einer ca. 5 μm dicken cholesterischen Schicht in der *fingerprint*-Textur.

2.1.4 Einführung in die Kontinuumstheorie

Der physikalische Begriff der Elastizität nimmt Bezug auf die mechanische Antwort eines Systems auf den Einfluss externer Kräfte. Im einfachsten Fall sagt das Hooksche Gesetz aus, dass die elastische Verformung ε proportional zur mechanischen Spannung σ ist. Da die meisten Festkörper ebenso wie Flüssigkristalle anisotrop sind, muss das Hooksche Gesetz als lineare Tensorgleichung formuliert werden.

$$\sigma_{ik} = c_{ijkl} \varepsilon_{jl} \quad (2.16)$$

Ausgangspunkt bei der elastischen Analyse flüssigkristalliner Phasen ist das Direktorfeld $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Jede Abweichung von der perfekten Ausrichtung in Richtung $\pm \mathbf{n}$ führt zu einem Anstieg der elastischen Energie. Sind die Deformationen des Direktorfelds klein gegenüber der molekularen Dimension a , kann die Materie mathematisch als Kontinuum angenähert werden. Präziser gefasst, muss folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\left| \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \right| \ll \frac{1}{a} \quad (2.17)$$

Geht man von der in Abbildung 2.3 wiedergegebenen Geometrie aus, hängt die Freie Energiedichte in erster Näherung von sechs Differentialquotienten ab.

$$\begin{aligned}
 1. \text{ Spreizung (splay):} & \quad s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x} =: a_1 & \quad s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y} =: a_5 \\
 2. \text{ Verdrillung (twist):} & \quad t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x} =: a_4 & \quad t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y} =: a_2 \\
 3. \text{ Verbiegung (bend):} & \quad b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z} =: a_3 & \quad b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z} =: a_6
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Diese drei grundlegenden Deformationsarten lassen sich grafisch wie folgt veranschaulichen:

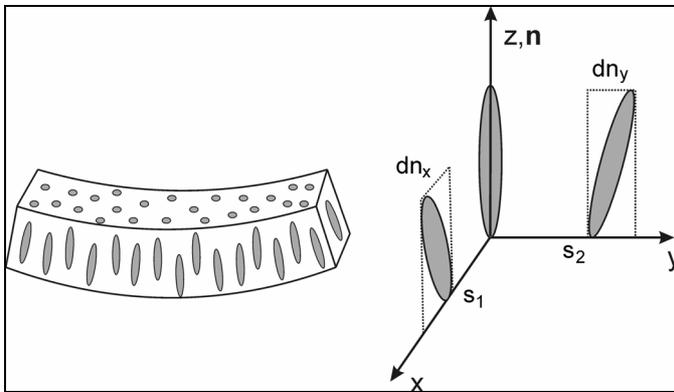


Abb. 2.14: Spreizung

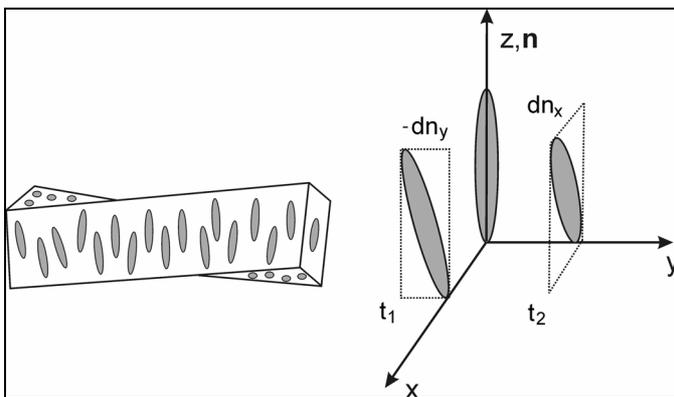


Abb. 2.15: Verdrillung

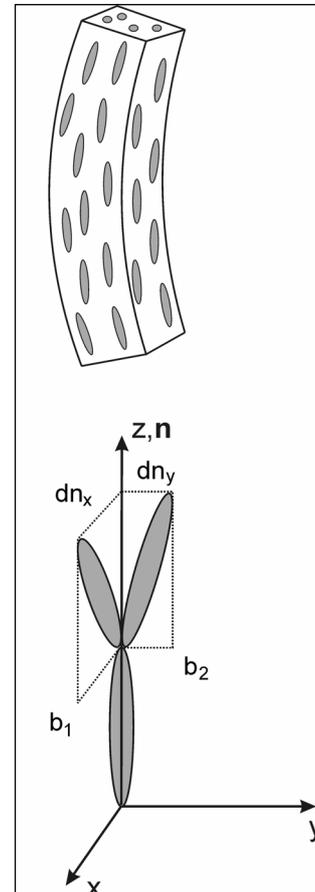


Abb. 2.16: Verbiegung

Die Deformationsenergiedichte f_S wird in erster Näherung in eine Taylor-Reihe aus den sechs Differentialquotienten entwickelt:

$$f_S = \sum_{i=1}^6 k_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 k_{ij} a_i a_j \tag{2.19}$$

Eine Formulierung der Freien Energiedichte einer nematischen oder cholesterischen Phase muss mehrere Symmetrieüberlegungen einbeziehen:

1. Die Zustände \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$ sind physikalisch äquivalent.
2. Für nematische Flüssigkristalle gilt eine Invarianz bezüglich zentraler Inversion, für cholesterische Flüssigkristalle nicht.
3. Jede beliebige Rotation um die Ausrichtungssachse ist in der nematischen Phase energetisch entartet. In der cholesterischen Phase trifft dies nur auf 180° -Drehungen um einen der drei Pseudovektoren \mathbf{n} , \mathbf{t} und \mathbf{o} zu.

Dies führt dazu, dass von den sechs elastischen Konstanten k_i nur k_2 und $k_4 = k_2$ nicht verschwinden. Die 36 möglichen Kombinationen k_{ij} werden entsprechend reduziert auf 4 unabhängige Konstanten. Gleichung (2.19) wird zu:

$$f_D = k_2(t_1 + t_2) + \frac{1}{2}k_{11}(s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(t_1 + t_2)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(b_1^2 + b_2^2) - (k_{22} + k_{24})(s_1s_2 + t_1t_2) \quad (2.20)$$

Der erste Term $k_2(t_1 + t_2)$ berücksichtigt die inhärente Verdrillung der cholesterischen Phase. Mit Einführung der Chiralität $q_0 = k_2/k_{22} = 2\pi/p_0$ und der Verallgemeinerung auf beliebige Direktororientierungen ergibt sich:

$$f_D = \frac{1}{2}k_{11}(n_{i,i})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(q_0 + n_i\varepsilon_{ijk}n_{k,j})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(n_in_jn_{k,i}n_{k,j})^2 + \frac{1}{2}(k_{22} + k_{24})(n_{i,j}n_{j,i} - (n_{i,i})^2) \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Identität

$$n_{i,j}n_{j,i} - (n_{i,i})^2 = (n_in_{j,i} - n_jn_{i,i})_{,j} \quad (2.22)$$

kann der letzte Term in einen Divergenz-Term überführt werden, der über den Satz von Gauß nur die Oberfläche und nicht das Volumen des Flüssigkristalls beeinflusst. In der üblicheren Vektorschreibweise lautet damit Gl. (2.21):

$$f_D = \frac{1}{2}k_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} - q_0)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}(k_{24} - k_{22})\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}] \quad (2.23)$$

Die in den Abbildungen 2.14 bis 2.16 wiedergegebenen Geometrien korrespondieren mit den elastischen Koeffizienten k_{11} , k_{22} und k_{33} für Spreizung, Verdrillung und Verbiegung. Eine Verformung des Direktorfelds wird mit zunehmender Temperatur durch die höhere Beweglichkeit der Moleküle erleichtert. Daher sinken die Werte der Koeffizienten deutlich mit steigender Temperatur, während sie bei Raumtemperatur in der Größenordnung von $0,5 \cdot 10^{-11}$ N liegen. Für die meisten kalamitischen Flüssigkristalle gilt die Abschätzung: $k_{33} > k_{11} > k_{22}$, d. h. eine Verbiegung des Direktorfelds ist energetisch aufwändiger als eine Verdrillung.

Für vereinfachte Rechnungen und erheblich schnellere Simulationen ist die Einkonstantennäherung von großer praktischer Bedeutung. Die Annahme $k_{11} = k_{22} = k_{33} = K$ und die Vernachlässigung des Divergenzterms in Gleichung (2.23) führen zu

$$f_D = \frac{1}{2} K \left[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 \right] \quad (2.24)$$

oder

$$f_D = \frac{1}{2} K \left[n_{ij} n_{ij} + (n_i n_{jj})_{,i} - (n_i n_{ji})_{,j} \right]. \quad (2.25)$$

Die beiden letzten Terme in Gleichung (2.25) sind Divergenz-Terme und spielen daher für das Flüssigkristallvolumen keine Rolle, so dass die Einkonstantennäherung in maximaler Vereinfachung lautet:

$$f_D = \frac{1}{2} K (\nabla \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}^T) \quad (2.26)$$

2.1.5 Theorie der Phasenübergänge

Thermodynamische Phasen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Zu diesen Eigenschaften gehört neben dem chemische Potential und den daraus abgeleiteten Größen auch ein spezifischer Ordnungsparameter, der die betreffende Phase eindeutig von anderen Phasen abgrenzt. Dieser Ordnungsparameter kann so gewählt werden, dass er in der weniger geordneten Phase verschwindet. Er stellt ein Maß dar für den Unterschied in der Konfiguration zwischen der höher und der niedriger geordneten Phase. Abhängig von der Physik des betrachteten Systems kann der Ordnungsparameter z. B. ein Skalar, ein Vektor oder, wie im Fall des Phasenübergangs nematisch-isotrop, ein Tensor zweiter Stufe sein.

Phasenübergänge lassen sich klassifizieren, indem das Verhalten derartiger Größen am Umwandlungspunkt betrachtet wird. Tritt in der ersten Ableitung des chemischen Potentials nach Temperatur oder Druck eine Unstetigkeit auf, handelt es sich um einen Übergang erster Ordnung. Tritt diese Unstetigkeit erst in der zweiten Ableitung auf, liegt ein Übergang zweiter Ordnung vor. Dessen wichtigstes Kennzeichen ist im Allgemeinen das Fehlen einer latenten Wärme, wie dies zum Beispiel beim Auftreten von Phänomenen wie Ferromagnetismus oder Supraleitung der Fall ist. Im Vergleich dazu treten Phasenübergänge erster Ordnung in der Praxis deutlich häufiger auf. Beispiele dafür sind das Schmelzen von Festkörpern oder strukturelle Umwandlungen in (flüssig-) kristallinen Phasen. Sie sind gekennzeichnet durch Sprünge extensiver Größen am Phasenübergang, durch Keimbildung

im Bereich der Übergangstemperatur und durch Unterkühlungs- bzw. Überhitzungsphänomene.

Von den verschiedenen Theorien, die Phasenübergangsphänomene auf dem Gebiet der Weichen Materie beschreiben, sollen in den folgenden Unterkapiteln zwei konzeptionell unterschiedliche Ansätze vorgestellt werden [12]. Die Maier-Saupe-Theorie beruht auf einem molekular-statistischen Modell, während die Landau-de Gennes Theorie von einem phänomenologischen Ansatz ausgeht.

Die Maier-Saupe Theorie

Der skalare Ordnungsparameter S wird von zwei gegenläufigen Effekten beeinflusst:

1. Die Tendenz zur Minimierung der potenziellen Energie bewirkt eine Zunahme von S .
2. Die thermische Bewegung der Moleküle verringert S .

In der Maier-Saupe Theorie werden diese beiden Phänomene herangezogen, um die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters zu beschreiben. Ein einzelnes Molekül i erfährt ein mittleres Potenzial, das aus der Position und der Orientierung aller anderen Moleküle resultiert („*mean field theory*“). Betrachtet werden dazu ausschließlich attraktive Wechselwirkungen vom van der Waals Typ, wobei die potenzielle Energie U eine Funktion des Polwinkels θ_i zwischen Moleküllängsachse \mathbf{u}_i und nematischen Direktor \mathbf{n} ist.

$$U_i(S, \theta_i) = -B S P_2(\cos \theta_i) \quad (2.27)$$

Der Konstante B ist ein über die Abstände zwischen dem Molekül und seinen Nachbarn gemittelter Potenzial-Parameter, der Ordnungsparameter S bezieht sich auf die lokale Umgebung des betrachteten Moleküls und P_2 ist das zweite Legendre-Polynom. Mit Hilfe der Boltzmann-Statistik lässt sich nun aus dem Potenzial die Orientierungsverteilungsfunktion f berechnen

$$f(S, \theta_i, T) = C \exp\left(\frac{-U_i(S, \theta_i)}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

mit der Konstanten

$$C^{-1} = 2\pi \int_0^\pi \exp\left(\frac{-U_i(S, \theta_i)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta. \quad (2.29)$$

Aus der Definition des Ordnungsgrads S (Gl. 2.1) und der Orientierungsverteilungsfunktion f (Gl. 2.28) erhält man die selbstkonsistente Integralgleichung für S :

$$S(T) = 2\pi C \int_0^\pi P_2(\cos \theta) \exp\left(\frac{-U_i(S, \theta_i)}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta \quad (2.30)$$

Diese Gleichung kann nicht analytisch, sondern nur numerisch gelöst werden. Eine Näherung stellt der Ausdruck

$$S(T) = (1 - 0,98 T_{red})^{0,22} \quad (2.31)$$

dar, in dem als materialunabhängiger Parameter die reduzierte Temperatur $T_{red} = T/T_{NI}$ auftritt.

Wie Diagramm 2.17 zeigt, gibt die Maier-Saupe Theorie trotz ihrer einfachen Annahmen den Temperaturverlauf des Ordnungsgrads näherungsweise korrekt wieder. Die Vorhersage, dass der Ordnungsgrad am Phasenübergang nematisch-isotrop eine Sprungstelle zwischen $S = 0,43$ auf $S = 0$ aufweist, wird ebenfalls experimentell bestätigt.

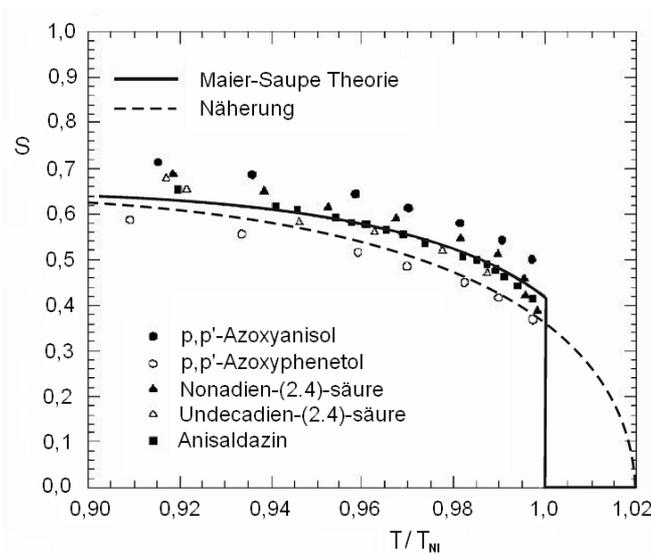


Abb. 2.17: Der Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für verschiedene nematische Flüssigkristalle (Daten nach [21]). Die numerisch gelöste Gleichung (2.6) und die Näherung (2.7) sind zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet.

Das Landau-de Gennes Modell

Im Gegensatz zu molekular-statistischen Theorien ist der phänomenologische Ansatz zunächst unabhängig von der genauen Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Dem Grundgedanken von Landau zufolge lässt sich die Freie Energie in der Nähe eines Phasenübergangs als analytische Funktion eines geeigneten Ordnungsparameters formulieren [22]. Für jede Temperatur ergibt sich dann der gesuchte numerische Wert des Ordnungsparameters als Minimum der Freien Energie. Der Beitrag von de Gennes bestand darin, den tensoriellen Ordnungsparameter \mathbf{Q} (Ausrichtungstensor) in den Landau-Formalismus einzuführen. Dieser ist für die uniaxiale nematische Phase definiert als

$$Q_{\alpha\beta} = S(T) \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2.32)$$

mit S als temperaturabhängigen skalaren Ordnungsgrad und δ als Kronecker-Symbol. Der tensorielle Ordnungsparameter \mathbf{Q} bewahrt die volle Symmetrie der nematischen Phase, insbesondere die Äquivalenz von \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$. Zu den mathematischen Eigenschaften dieses Tensors zweiter Stufe gehört, dass er reell-wertig, symmetrisch und damit diagonalisierbar ist. Die Eigenvektoren von \mathbf{Q} geben die Vorzugsrichtungen der Moleküle an, die entsprechenden Eigenwerte sind ein Maß für den Ordnungsgrad S .

Für den thermischen Beitrag zur Freien Energiedichte lautet der Potenzreihen-Ansatz:

$$f_T = f_0 + \frac{1}{2} A (T - T^*) Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4} C (Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta})^2 + O(\mathbf{Q}^5) \quad (2.33)$$

Dabei wird die Indexkonvention nach Einstein angewandt, d. h. über gleichlautende Indizes ist zu summieren. Die Freie Energiedichte der isotropen Phase wird mit f_0 bezeichnet, die Koeffizienten A , B , und C sind Materialparameter und $O(\mathbf{Q}^5)$ signalisiert, dass in dieser Näherung Potenzen vom fünften Grad aufwärts nicht mehr berücksichtigt werden. Die Einführung der Temperatur T^* hängt mit dem Umstand zusammen, dass der Phasenübergang nematisch-isotrop erster Ordnung ist. Sie stellt die untere Temperaturgrenze dar, bis zu der die isotrope Phase beim Abkühlen metastabil bleibt [12].

Der lineare Term $Q_{\alpha\alpha}$ fehlt in der Potenzreihenentwicklung (2.33), da der Q -Tensor definitionsgemäß spurlos ist. Die Anwesenheit des kubischen Terms ist dagegen von elementarer Bedeutung. Als einziger ungerader Term in Gleichung (2.33) spiegelt er die physikalische Tatsache wider, dass die Freie Energie für die Transformation $Q_{\alpha\beta} \rightarrow -Q_{\alpha\beta}$ unterschiedliche Werte annimmt. Die Ursache dafür ist, dass die Direktororientierungen, die den Zuständen S und $-S$ zugrunde liegen, völlig unterschiedliche physikalische Eigenschaften besitzen [12].

Wird die Definitionsgleichung des Ausrichtungstensors (Gl. 2.32) auf eine uniaxiale nematische Phase angewendet und in die Reihenentwicklung (2.33) eingesetzt, ergibt sich für die Freie Energiedichte

$$f_T = f_0 + \frac{1}{3} A (T - T^*) S^2 - \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4. \quad (2.34)$$

Als Näherung wird die Temperaturunabhängigkeit der Parameter A , B und C angenommen. Die Berechnung der minimalen Freien Energie in Abhängigkeit von S führt auf die Gleichung

$$\frac{\partial f_T}{\partial S} = A(T - T^*) S - \frac{1}{3} B S^2 + \frac{2}{3} C S^3 = 0 \quad (2.35)$$

Von den drei Lösungen dieser Gleichung besitzen zwei eine physikalische Bedeutung. Die triviale Lösung

$$S_1 = 0 \quad (2.36a)$$

entspricht der isotropen Phase. Von den beiden anderen Lösungen

$$S_{2,3} = \frac{B}{4C} \left(1 \pm \sqrt{1 - 24\beta} \right) \text{ mit } \beta = \frac{A(T - T^*)C}{B^2} \quad (2.36b)$$

korrespondiert diejenige mit positivem Vorzeichen der Wurzel mit der nematischen Phase. Die Lösung mit negativem Vorzeichen führt entweder auf ein Maximum oder ein relatives Minimum und wird verworfen.

Am Klärpunkt stehen die isotrope und die nematische Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. es gilt $f_I = f_0$. Diese Bedingung, eingesetzt in Gl. (2.34), führt in Kombination mit Gl. (2.35) auf

$$S_{NI} = \frac{B}{3C}. \quad (2.37)$$

Wird dieser Ausdruck in Gl. (2.35) eingesetzt, lässt sich bei bekannter Klärtemperatur T_{NI} die erste kritische Temperatur T^* berechnen:

$$T^* = T_{NI} - \frac{B^2}{27AC} \quad (2.38)$$

Analog zu T^* lässt sich eine zweite kritische Temperatur T^{**} definieren. Sie markiert die Temperatur, bis zu der die nematische Phase beim Aufheizen metastabil bleibt, also ein lokales Energieminimum aufweist. Mathematisch entspricht diese Bedingung der Temperatur, bei der der Radiant in Gl. (2.36b) sein Vorzeichen wechselt. Dies führt auf:

$$T^{**} = T_{NI} + \frac{B^2}{216AC} \quad (2.39)$$

Demnach treten, charakteristisch für einen Phasenübergang erster Ordnung, im Temperaturintervall $T^* < T < T^{**}$ metastabile isotrope bzw. nematische Phasen auf.

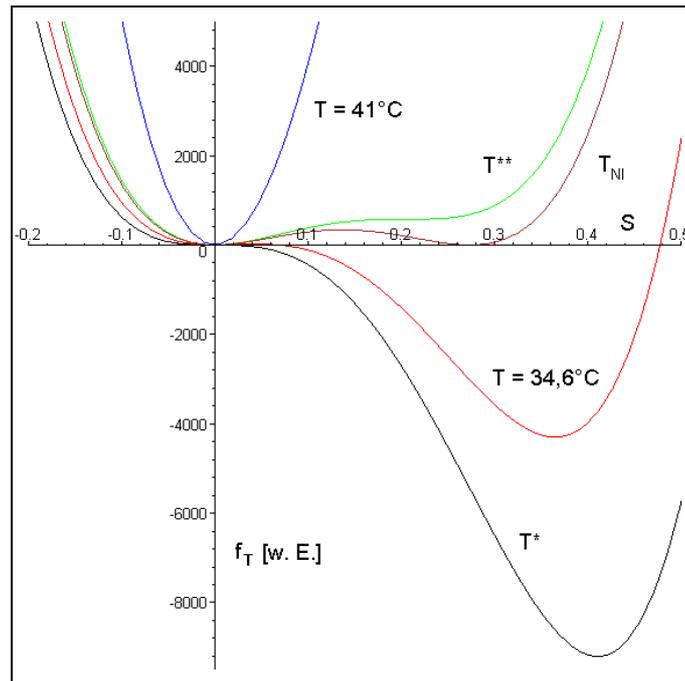


Abb. 2.18: Die Freie Energiedichte f_T (Gl. (2.34)) als Funktion des Ordnungsgrads. Die Temperaturen $T^* = 34,1^\circ\text{C}$, $T_{NI} = 35,22^\circ\text{C}$ und $T^{**} = 35,36^\circ\text{C}$ wurden mit den Daten für den Flüssigkristall 5CB berechnet ([23], siehe Anhang).

Auf die Verwendung des Landau-de Gennes Modells in Computersimulationen wird in Kapitel 3.2 genauer eingegangen. Dort werden auch die Probleme diskutiert, die mit dieser Methode verbunden sind.

2.2 Photonische Kristalle

Die theoretische und experimentelle Analyse von flüssigkristallinen Direktorfeldern findet Anwendung in abstimmbaren Photonischen Kristallen. In den folgenden Abschnitten wird daher eine kurze Einführung in dieses aktuelle Forschungsgebiet gegeben.

2.2.1 Grundlagen

Schon seit über 100 Jahren ist bekannt, dass eine periodische Modulation des Brechungsindex in einer Dimension („Bragg-Stack“) zu einer Reflexion von Licht definierter Wellenlängen führt. Dieses Konzept haben S. John und E. Yablonovitch 1987 auf drei Dimensionen erweitert und zur physikalischen Theorie der Photonischen Kristalle ausgearbeitet. Die charakteristischen Eigenschaften eines Photonischen Kristalls treten dann auf, wenn das eingestrahlte Licht eine Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstante a des Kristalls besitzt. In diesem Fall führt die Streuung des Lichts an den Grenzflächen zu

Interferenzphänomenen, die sich in optischen Bandlücken äußern. Diese so genannte Braggreflexion lässt sich an einem 1D-Photonischen Kristall gut veranschaulichen (Abb. 2.19 links). Die Resonanzbedingung wird von einem Wellenvektor $\mathbf{k} = \pi/a$ erfüllt, der jedoch mit unterschiedlichen Frequenzen korrespondiert. Liegt die Lichtintensität überwiegend im Bereich des hohen Brechungsindex, besitzt die Welle eine niedrigere Frequenz als im um $\pi/2$ phasenverschobenen Fall. Elektromagnetische Strahlung innerhalb dieses Frequenzbereichs propagiert nicht, sondern wird reflektiert.

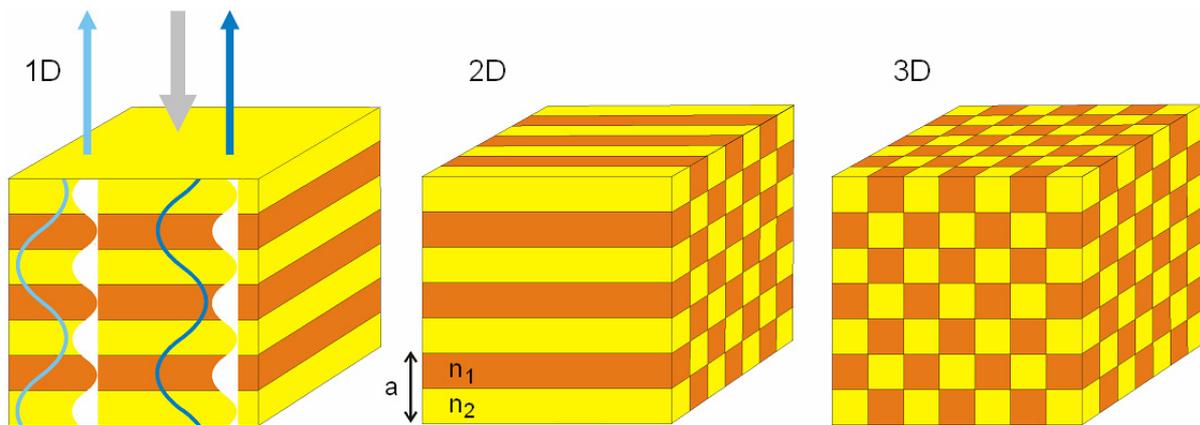


Abb. 2.19: Schematischer Aufbau von Photonischen Kristallen unterschiedlicher Dimensionalität. Im eindimensionalen Fall sind zusätzlich die Feldverteilung (blau) und die relative Intensität (weiß) der stehenden Wellen an den Bandkanten wiedergegeben.

Photonische Kristalle können natürlichen (Schmetterlingsflügel, Opale) oder künstlichen Ursprungs sein. Als Sonderform eines Photonischen Kristalls werden cholesterische Flüssigkristalle angesehen, da ihre Selektivreflexion zirkular polarisierten Lichts starke Analogien zur Braggreflexion aufweist. Ein numerisches Verfahren zur Berechnung der Selektivreflexion wird in Kapitel 3.5 vorgestellt. Photonische Kristalle mit Bandlücken im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich erfordern eine Materialstrukturierung im Nano- bis Mikrometerbereich. Dies kann auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen geschehen: Durch Ausnutzung von Selbstorganisationsprozessen lassen sich Kolloidkristalle erzeugen, die auch als künstliche Opale bezeichnet werden. Der zweite Weg, die direkte mehrdimensionale Feinstrukturierung von Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex, ist erst in den letzten 20 Jahren in den wissenschaftlichen Fokus gerückt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Photonischen Kristalle werden über einen photoelektrochemischen Ätzprozess aus n-typ Silizium hergestellt [3]. Nach einer zweidimensionalen photolithographischen Vorstrukturierung des Silizium-Wafers wird mit Flußsäure in die dritte Dimension geätzt. Bleibt die Beleuchtungsintensität während des Ätzprozesses

konstant, wachsen die Poren senkrecht und gerade in die Tiefe. Wird dagegen die Ätzrate periodisch variiert, ist eine Modulation des Brechungsindex in allen drei Raumrichtungen möglich. Auf diese Art lassen sich Strukturen mit Gitterkonstanten von 0,5 bis 10 μm herstellen, die ein Verhältnis der Porentiefe zur Porenbreite von bis zu 500 aufweisen [24,25].

2.2.2 Mathematische Beschreibung Photonischer Kristalle

Eine theoretische Analyse Photonischer Kristalle vereinigt, wie der Name bereits andeutet, Konzepte aus der Festkörperphysik mit denen aus der Optik. Während in elektronischen Halbleitern das elektrostatische Potenzial periodisch mit der Gitterkonstante variiert, ändert sich in Photonischen Kristallen der Brechungsindex periodisch. Der mathematische Formalismus beruht im ersten Fall auf der Schrödinger-Gleichung, mit der der räumliche und zeitliche Verlauf einer skalaren Wellenfunktion beschrieben wird. Im zweiten Fall sind es die Maxwell'schen Gleichungen, die die Entwicklung elektrischer und magnetischer Vektorfelder wiedergeben. In differentieller Form lauten die Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.40)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.41)$$

Unter der Annahme linearer optischer Effekte gelten die folgenden Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}. \quad (2.42)$$

Die sechs Gleichungen (2.40) bis (2.42) bilden die Ausgangsbasis für die theoretische Beschreibung Photonischer Kristalle. Zur Herleitung der grundlegenden Wellengleichung werden außerdem einige Vereinfachungen angenommen. So betrachtet man nur unmagnetische Materialien ($\mu_r = 1$). Freie Ladungsträgerdichten und elektrische Ströme bleiben unberücksichtigt ($\rho = 0$ und $\mathbf{j} = 0$). Weiterhin werden die dielektrischen Materialien als optisch isotrop und nichtabsorbierend angenommen, d. h. ε ist ein reeller Skalar. Eine Wellenlängenabhängigkeit wird zudem ausgeklammert. Die genaue Herleitung der Wellengleichung ist in den Lehrbüchern der Photonik wiedergegeben (siehe z. B. [26]), so dass hier nur die Gleichung selbst aufgeführt werden soll

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (2.43)$$

Diese Gleichung hat die Form einer Eigenwertgleichung, wobei mathematisch gezeigt werden kann, dass die Eigenwerte ω^2/c^2 reell und positiv sind. Die analoge Gleichung für das elektrische Feld hat nicht dieselbe Bedeutung für die Berechnung von Banddiagram-

men, weil der entsprechende Operator im Unterschied zu Gleichung (2.43) nicht hermitesch ist.

Da die Berechnung der Bandstrukturen in dieser Arbeit ausschließlich mit dem – unter Beachtung der GNU-Lizenz – freien Programm *mpb* [27] durchgeführt wurden, soll kurz auf die Arbeitsweise dieses Programms eingegangen werden. Ein Photonischer Kristall stellt ein periodisches System dar, so dass der Blochwellenansatz aus ebener Welle und gitterperiodischer Funktion u gewählt werden kann

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.44)$$

Dabei ist n der Bandindex und \mathbf{k} der \mathbf{k} -Vektor der ersten Brillouin-Zone. Wird Gleichung (2.44) in Gleichung (2.43) eingesetzt, erhält man als Wellengleichung

$$(i\mathbf{k} + \nabla) \times \left(\frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})} (i\mathbf{k} + \nabla) \times \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

Sowohl $\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als auch $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$ sind gitterperiodisch und können daher in eine Fourier-Reihe entwickelt werden

$$\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{u}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \zeta_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (2.46)$$

Mit \mathbf{G} werden die reziproken Gittervektoren bezeichnet, die über die Beziehung

$$\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{G}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.47)$$

mit den Gittervektoren \mathbf{R} des Realraums verbunden sind (siehe Abb. 2.20). Die Eigenwerte $\omega_n(\mathbf{k})$ der Gleichung (2.45) werden von dem Programm *mpb* unter Anwendung eines Gradienten-Verfahrens gelöst. Für eine umfassende Darstellung der verwendeten Algorithmen wird auf die Veröffentlichung des Programm-Autors Steven G. Johnson verwiesen [27].

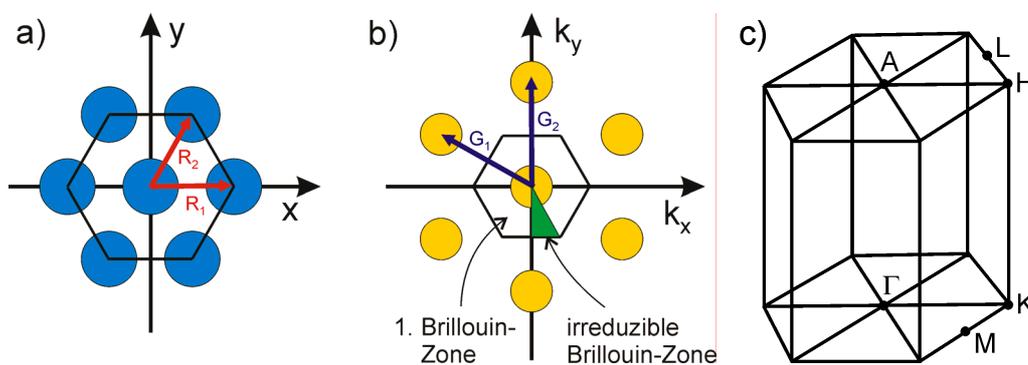


Abb. 2.20: Beziehung zwischen Realraum (a) und reziprokem Raum (b) eines hexagonalen Gitters im zweidimensionalen Fall. In (c) sind die Hochsymmetriepunkte des hexagonalen 3D-Kristallgitters wiedergegeben. Die irreduzible Brillouin-Zone des 2D-Gitters entspricht dem Dreieck Γ -M-K.

Die von Programmen wie *mpb* berechneten Eigenwerte $\omega_n(\mathbf{k})$ ergeben ein Banddiagramm, wenn spezielle Pfade innerhalb der ersten Brillouin-Zone abgeschritten werden. Insbesondere Pfade entlang der irreduziblen Brillouin-Zone sind geeignet, die optischen Eigenschaften eines Photonischen Kristalls kompakt zu beschreiben. Die irreduzible Brillouin-Zone entspricht einem konvexen Polyeder, das durch Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften aus der ersten Brillouin-Zone hervorgeht. Die Hochsymmetriepunkte an den Ecken des Polyeders tragen spezielle Bezeichnungen (siehe Abb. 2.20 c) und dienen der Festlegung der kristallografischen Hauptrichtungen.

Neben der oben skizzierten Ebene-Wellen-Methode existieren weitere Verfahren, um die optischen Eigenschaften Photonischer Kristalle mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen zu berechnen. Dazu gehören die FDTD- (*Finite Difference Time Domain*) und die FE- (Finite Elemente) Methode. Die Gemeinsamkeit beider Verfahren besteht darin, dass sie, im Unterschied zur Ebene-Wellen-Methode, die Maxwell-Gleichungen im Realraum lösen. Die FDTD-Methode berechnet zeitabhängig die Lichtausbreitung, indem die Maxwell-Gleichungen in einem würfelförmigen Gitter direkt gelöst werden. Ein Übersichtartikel über die Anwendung dieses Verfahrens auf Photonische Kristalle ist von O. Hess et al. veröffentlicht worden [28]. Mit der FE-Methode werden nicht direkt die Maxwell-Gleichungen, sondern die Helmholtz-Gleichungen gelöst. Die Diskretisierung der zugrunde liegenden Struktur erfolgt in Form von Dreiecken bzw. Tetraedern, abhängig von der Dimensionalität des Problems. Der Vorteil der beiden Realraum-Verfahren besteht darin, dass mit ihnen auch Transmissionsrechnungen durchgeführt werden können, während mit Hilfe der Ebene-Wellen-Methode nur Banddiagramme und Feldverteilungen berechnet werden können.

Eine der großen Herausforderungen in der angewandten Forschung besteht derzeit darin, einen Photonischen Kristall mit einer vollständigen Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich herzustellen. Damit könnte die spontane Emission eines eingebrachten Leuchtzentrums, das Photonen innerhalb der Bandlücke emittieren würde, unterdrückt werden [29].

3 Computersimulation mesogener Phasen

3.1 Einleitung

In dieser Arbeit wird auf Simulationsmethoden zurückgegriffen, die in erster Linie zur Charakterisierung von Flüssigkristallanzeigen (LCDs) entwickelt wurden. Um die Eigenschaften von opto-elektronischen Bauelementen auf Flüssigkristallbasis zu berechnen, sind zwei Teilschritte erforderlich: Zunächst muss die Direktororientierung in Abhängigkeit von Probengeometrie, Randanbindung und angelegter Spannung ermittelt werden. Die wichtigsten Verfahren dazu werden in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt. Der zweite Schritt besteht dann in der Berechnung der Lichtausbreitung in dem Flüssigkristallmedium. Dazu wird in Kapitel 3.5 ein kurzer Einblick in die wichtigsten Formalismen nach Jones und Berreman gegeben.

Prinzipiell lassen sich zwei Ansätze molekularer Simulationsmethoden unterscheiden. Die molekular-dynamische Methode (MD) ist ein deterministisches Verfahren, das in einem numerischen Lösen der Bewegungsgleichungen (z. B. nach Hamilton) besteht. Im Gegensatz dazu sind die Monte-Carlo Methoden (MC) statistischer Natur. Bei ihnen wird das Energieminimum für einen definierten Simulationsraum angenähert, indem stochastisch neue Konfigurationen erzeugt werden, die nach bestimmten Kriterien angenommen oder verworfen werden. Trotz des unterschiedlichen Hintergrunds besitzen beide Ansätze einige Gemeinsamkeiten. So beruhen beide Verfahren auf einem Paar-Potenzial mit kurzer Reichweite, das nur innerhalb einer charakteristischen Länge berücksichtigt wird. Um die entsprechenden Algorithmen nicht über Gebühr zu verlangsamen, wird in der Praxis üblicherweise nur das Potenzial zu den direkten Nachbarn berücksichtigt. Eine grundlegende Gemeinsamkeit ist die Annahme der Ergodizität, die eine Gleichheit von Zeit- und Scharmittel postuliert.

In den letzten Jahren hat das Paar-Potenzial nach Gay und Berne [30] die größte Verbreitung gefunden. Dieses Modell beruht auf einem Lennard-Jones Potenzial, das auf die Form- und Wechselwirkungsanisotropie kalamitischer Flüssigkristalle angepasst wurde. Durch Berücksichtigung eines chiralen Wechselwirkungsterms konnte mit dieser

Methode zum ersten Mal der Polymorphismus der chiralen nematischen Phasen simuliert werden [31]. Angewandt wird das Gay-Berne Potenzial in den meisten Fällen auf ein kanonisches (NVT) Ensemble mit Hilfe des Monte-Carlo Verfahrens, dessen Metropolis-Variante im Folgenden kurz vorgestellt wird. Der Metropolis Algorithmus [32] geht zunächst von einer zufälligen Startkonfiguration aus, die durch molekulare Positionen und Orientierungen charakterisiert wird. Im nächsten Schritt werden neue Orientierungen der einzelnen Moleküle zufallsbestimmt erzeugt, deren Energie dann über das Paar-Potenzial berechnet wird. Ist die Energiedifferenz $\Delta E = E_{\text{neu}} - E_{\text{alt}}$ kleiner Null, wird der Schritt akzeptiert und der Prozess wiederholt. Im anderen Fall wird ein Boltzmann-Faktor $\sigma = \exp(-\Delta E/k_B T)$ berechnet und mit einer Zufallszahl $\tau \in [0..1]$ verglichen. Bei $\tau < \sigma$ wird der Schritt akzeptiert, ansonsten verworfen. Je kleiner die Energieänderung, desto höher die Wahrscheinlichkeit auf Akzeptanz. Da aber auch größere Änderungen mit einer zwar sehr geringen, aber endlichen Chance angenommen werden, können lokale Minima umgangen werden. Im Vergleich mit der im Folgenden vorgestellten Q-Tensor Methode ergaben eigene Untersuchungen mit der Monte-Carlo Simulationstechnik deutlich schlechtere Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich der Konvergenzgeschwindigkeit.

Der Vorläufer der Q-Tensor Methode, der vektorielle Ansatz, spielt in der aktuellen Forschung nur noch eine untergeordnete Rolle. Der vektorielle Algorithmus ist zwar deutlich schneller als der tensorielle, wahrt jedoch nicht die Äquivalenz von \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$. Dies hat zur Folge, dass Defekte halbzahliger Stärke nicht korrekt wiedergegeben werden. Da diese jedoch in den Simulationen der vorliegenden Arbeit eine wichtige Rolle spielen, wird der vektorielle Ansatz nicht weiter betrachtet.

3.2 Simulationen auf Basis des Ausrichtungstensors

Eines der wichtigsten Simulationsverfahren beruht auf dem Ausrichtungstensor \mathbf{Q} . Um den entsprechenden Algorithmus zur Berechnung der Gleichgewichtskonfiguration des Direktors herzuleiten sind folgende Schritte nötig:

1. Überführung der vektoriellen Darstellung der Freien Energiedichte (Gl. 2.23) in eine tensorielle Formulierung
2. Minimierung der gesamten Freien Energie $F_g = \int_V f_g dV$ des Simulationsvolumens über das Euler-Lagrange-Kalkül
3. Einsetzen der auf diese Art erhaltenen Funktionalableitung in die Bewegungsgleichung für den Direktor

Die vollständige Darstellung der Freien Energiedichte in tensorieller Form geht zurück auf Arbeiten von Berreman und Meiboom [1]. Erst einige Jahre später konnte Stefan Dickmann die tensoriellen Energieterme direkt aus den vektoriellen herleiten. Diese Herleitung ist im Anhang seiner Dissertation [6] wiedergegeben, so dass hier nur die Ergebnisse aufgeführt werden. Für die elastische Energiedichte f_S ergibt sich [7]:

$$f_D = \frac{1}{27}(k_{33} - k_{11} + 3k_{22})\frac{G_1^{(2)}}{S_0^2} + \frac{2}{9}(k_{11} - k_{22} - k_{24})\frac{G_2^{(2)}}{S_0^2} + \frac{2}{9}k_{24}\frac{G_3^{(2)}}{S_0^2} + \frac{2}{27}(k_{33} - k_{11})\frac{G_6^{(3)}}{S_0^3} + \frac{4}{9}q_0k_{22}\frac{G_4^{(2)}}{S_0^2}$$

mit den tensoriellen Termen

$$\begin{aligned} G_1^{(2)} &= Q_{jk,l}Q_{jk,l} \\ G_2^{(2)} &= Q_{jk,k}Q_{jl,l} \\ G_3^{(2)} &= Q_{jk,l}Q_{jl,k} \\ G_4^{(2)} &= \varepsilon_{jkl}Q_{jm}Q_{km,l} \\ G_6^{(3)} &= Q_{jk}Q_{lm,j}Q_{lm,k} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Der Ordnungsgrad S_0 bezieht sich auf den Wert von S , bei dem die elastischen Konstanten gemessen wurden. Der Term dritter Ordnung (G_6) ist erforderlich, um die Äquivalenz von k_{11} und k_{33} aufzuheben [33].

Die thermische Energiedichte f_T ist bereits in Kapitel 2.1.5 diskutiert worden.

$$f_T = f_0 + \frac{1}{2}A(T - T^*)Q_{jk}Q_{kj} - \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}C(Q_{jk}Q_{jk})^2 + O(Q^5) \quad (3.2)$$

Bei Anwesenheit elektrischer oder magnetischer Felder müssen noch die entsprechenden Feldterme berücksichtigt werden (siehe Kap. 2.1.2).

$$f_E = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\left(\bar{\varepsilon}V_{,j}^2 + \Delta\varepsilon V_{,j}V_{,k}\frac{Q_{jk}}{S_0}\right) \quad (3.3)$$

$$f_M = -\frac{1}{2}\mu_0^{-1}\left(\bar{\chi}B_j^2 + \Delta\chi B_j B_k\frac{Q_{jk}}{S_0}\right) \quad (3.4)$$

Falls keine starke Randanbindung angenommen wird, kommt noch ein Oberflächenterm f_R hinzu, der in Anlehnung an das Rapini-Papular-Potenzial (Kap. 2.1.2) wie folgt formuliert werden kann [34],

$$f_R = \frac{1}{2}W_{sp}\left[\left(Q_{jk}^b - Q_{jk}^0\right)^2\right] \quad (3.5)$$

mit W als Verankerungsenergie, Q_{jk}^b als Wert für den tensoriellen Ordnungsparameter an der Oberfläche und Q_{jk}^0 als entsprechenden Vorzugswert.

Die gesamte Energiedichte f_G setzt sich additiv aus den einzelnen Energietermen zusammen:

$$f_G = f_D + f_T + f_E \quad (3.6)$$

Damit lässt sich die gesamte Freie Energie F_G eines Flüssigkristallvolumens V , begrenzt von der Oberfläche A , berechnen:

$$F_G = \int (f_D + f_T + f_E) dV + \int f_R dA \quad (3.7)$$

Jedem dreidimensionalen Q-Tensorfeld kann also über Gleichung (3.7) eine Energie zugeordnet werden, die im Zustand vollständiger Relaxation minimal wird. Physikalisch wird die Relaxation beschrieben durch eine vereinfachte Bewegungsgleichung, bei der die Moleküle als ortsfest betrachtet und Strömungseffekte vernachlässigt werden. Der einzige Materialparameter ist dementsprechend die Rotationsviskosität γ_1 .

$$\gamma_1 \frac{\partial}{\partial t} Q_{jk} = - \frac{\delta F_G}{\delta Q_{jk}} \quad (3.8a)$$

Angewandt auf eine räumliche Einheit eines diskretisierten Systems und mit einer alternativen Schreibweise für die Funktionalableitung wird daraus:

$$\gamma_1 \frac{\Delta Q_{jk}}{\Delta t} = - [f_G]_{Q_{jk}} \quad (3.8b)$$

Die Ausdrücke für die einzelnen Funktionalableitungen sind zugänglich über die dreidimensionale Version der Euler-Lagrange-Gleichung

$$[f]_{Q_{jk}} = \frac{\partial f}{\partial Q_{jk}} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial Q_{jk,x}} \right) - \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial f}{\partial Q_{jk,y}} \right) - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial Q_{jk,z}} \right). \quad (3.9)$$

Für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit betrachteten thermischen, elastischen und elektrischen Energiedichten lauten die Funktionalableitungen (nach [23]):

$$\begin{aligned} [f_T]_{Q_{jk}} &= A (T - T^*) Q_{jk} - B Q_{ji} Q_{ik} + C Q_{jl} Q_{li} Q_{ik} \\ [f_D]_{Q_{jk}} &= - \frac{1}{6S^2} (3k_{22} - k_{11} + k_{33}) Q_{jk,ll} - \frac{1}{S^2} (k_{11} - k_{22}) Q_{jl,lk} + \frac{1}{S^2} k_{24} Q_{jl,lk} + \\ &\quad \frac{1}{4S^3} (k_{33} - K_{11}) (Q_{lm,j} Q_{lm,k} - 2 Q_{lm,l} Q_{jk,m} - 2 Q_{lm} Q_{jk,ml}) + \frac{2}{S^2} q_0 k_{22} \varepsilon_{jlm} Q_{mk,l} \\ [f_V]_{Q_{jk}} &= \frac{1}{2S} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon V_{,j} V_{,k} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Zu einer wesentlich kompakteren Form der Bewegungsgleichung führt die in Kap. 2.1.4 erwähnte Einkonstantennäherung. Werden beispielsweise magnetische Felder einbezogen, lautet sie in vektorieller Form

$$\gamma_1 \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} = K \Delta \mathbf{n} + \frac{\Delta \chi}{\mu} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{B} - \lambda \mathbf{n} \quad (3.11)$$

mit λ als Lagrange-Multiplikator. Eine Anpassung dieses Algorithmus auf die nematische Symmetrie ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$) ist von Kilian und Hess veröffentlicht worden [35] und erlaubte die ersten Flüssigkristall-Simulationen auf tensorieller Basis.

3.3 Implementation der Algorithmen

Auf dem Weg von den Algorithmen (3.8b) und (3.10) sowie (3.11) zum funktionsfähigen Programm sind noch mehrere Aspekte zu berücksichtigen, die im Folgenden zur Sprache kommen. Zunächst ist die geeignete Repräsentation des Direktors zu wählen. Da die Darstellung in Kugelkoordinaten für kleine Polwinkel instabil wird, wurde in dieser Arbeit wie in fast allen gegenwärtigen Publikationen die Direktorrepräsentation in kartesischen Koordinaten gewählt.

Wie bereits hervorgehoben wurde, besitzt die Länge des Direktors keine physikalische Bedeutung. Daher ist es aus Gründen der numerischen Stabilität zweckmäßig, nach jedem Zeitschritt eine Normierung durchzuführen. In der Literatur werden dazu zwei äquivalente Wege beschrieben: Der Q-Tensor kann direkt in seine spurlose Form überführt werden [36] oder die Normierung erfolgt auf der Ebene des Direktors. Da zur Visualisierung ohnehin die Direktorkomponenten benötigt werden, wurde in dieser Arbeit der zweite Weg beschritten. Mit Hilfe der Kettenregel können die Funktionalableitungen nach den Direktor- bzw. Tensorkomponenten ineinander überführt werden (nach [7]).

$$[f_G]_{n_i} = [f_G]_{Q_{jk}} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial n_i} = [f_G]_{Q_{jk}} \frac{3S}{2} (n_j \delta_{ki} + n_k \delta_{ji}) \quad (3.12)$$

Für die x-Komponente des Direktors ergibt sich damit beispielsweise

$$[f_G]_{n_x} = 3n_x S [f_G]_{Q_{xx}} + \frac{3}{2} n_y S ([f_G]_{Q_{xy}} + [f_G]_{Q_{yx}}) + \frac{3}{2} n_z S ([f_G]_{Q_{xz}} + [f_G]_{Q_{zx}}) \quad (3.13)$$

mit den entsprechenden Funktionalableitungen aus Gleichung (3.10).

Gleichung (3.8b) lautet in vektorieller Formulierung unter Berücksichtigung des Lagrange-Multiplikators λ

$$\gamma_1 \frac{\Delta n_i}{\Delta t} = -[f_G]_{n_i} + \lambda n_i. \quad (3.14)$$

Für die Änderung der einzelnen Direktorkomponenten ergibt sich also:

$$\Delta n_i = -\frac{\Delta t}{\gamma_1} \left([f_G]_{n_i} + \lambda n_i \right) \quad (3.15)$$

Mathematisch gesehen ist die treibende Kraft bei der Neuausrichtung des Direktors die Funktionalableitung der Gesamtenergie. Durch geeignete Wahl des Zeitschritts Δt wird die mittlere Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle schrittweise in Richtung minimaler Energie verändert. Dieses als Relaxation bezeichnete Simulationsverfahren ermöglicht außerdem, die Dynamik der zeitlichen Evolution eines Direktorfelds zu verfolgen.

Eines der einfachsten numerischen Verfahren zur Lösung von gewöhnlichen oder partiellen Differentialgleichungen ist die Methode der finiten Differenzen (FD). Deren Prinzip besteht darin, das Simulationsvolumen räumlich zu diskretisieren und die Ableitungen der Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten zu ersetzen.

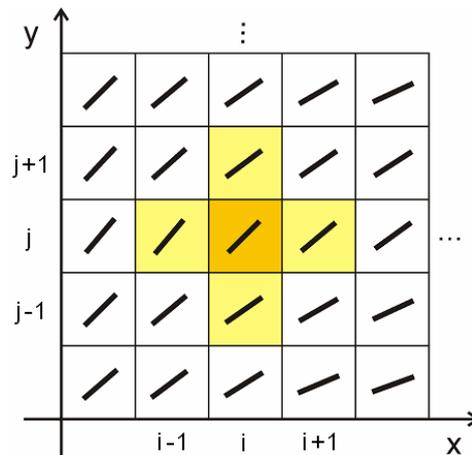


Abb. 3.1: Ausschnitt aus einem räumlich diskretisierten Direktorfeld im zweidimensionalen Fall. Der Direktor im orange markierten Gitterpunkt wird von den vier direkten Nachbarn beeinflusst.

Zum Zweck der Diskretisierung werden im Programm folgende Ersetzungen vorgenommen

$$t \rightarrow \tau \Delta t \quad (x, y, z) \rightarrow (i \Delta x, j \Delta y, k \Delta z), \quad (3.16)$$

wobei üblicherweise die Schrittweite in alle Raumrichtungen gleich groß gewählt wird ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = h$). Im eindimensionalen Fall lässt sich ausgehend vom Taylor'schen Satz für die rechts- und linksseitige Differenz einer allgemeinen Funktion u formulieren:

$$\begin{aligned} u(x+h) &= u(x) + hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u''(x) + \frac{1}{6}h^3u'''(x) + \dots \\ u(x-h) &= u(x) - hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u''(x) - \frac{1}{6}h^3u'''(x) + \dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

Durch Addition der beiden Entwicklungen, Vernachlässigung der Terme ab h^4 und Umstellung erhält man als Näherung für die zweite Ableitung

$$u''(x) \approx \frac{1}{h^2} [u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)]. \quad (3.18)$$

Analog ergibt sich für die erste Ableitung durch Subtraktion:

$$u'(x) \approx \frac{1}{2h} [u(x+h) - u(x-h)] \quad (3.19)$$

Die Entwicklung wurde hierzu nach dem kubischen Term abgebrochen.

Mit Hilfe dieser so genannten zentralen Differenzen können die Differentialausdrücke in den Funktionalableitungen (3.10) numerisch berechnet werden. Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, um den Direktor zum Zeitpunkt $\tau + 1$ in einem Gitter der Schrittweite h zu berechnen. Der Lagrange-Multiplikator in Gleichung (3.15) kann durch einen nachgeschalteten Normierungsschritt ersetzt werden, so dass der diskretisierte Algorithmus formuliert werden kann als

$$\tilde{n}_i^{\tau+1} = n_i^\tau - \frac{\Delta t}{\gamma_1} [f_G]_{n_i}^\tau \quad n_i^{\tau+1} = \frac{\tilde{n}_i^{\tau+1}}{|\tilde{n}^{\tau+1}|}. \quad (3.20)$$

Ausgehend von einem beliebigen Direktorfeld können die Iterationsschritte so oft wiederholt werden, bis ein festgelegtes Konvergenzkriterium erfüllt ist.

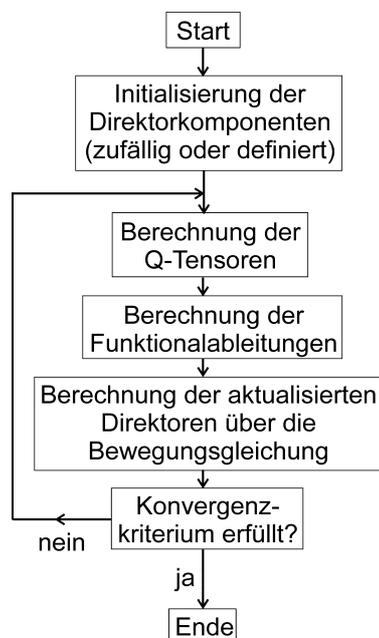


Abb. 3.2: Schematisierter Ablauf der iterativen Relaxation eines Direktorfelds.

Kilian und Hess haben für die in Kapitel 2.1.4 vorgestellte Einkonstantennäherung einen einfachen und schnellen Algorithmus hergeleitet [35]. Ihre Ausgangsbasis bildet der Ausrichtungstensor a_{ij} , der für die uniaxiale nematische Phase definiert wird über

$$a_{ij} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} a \overrightarrow{n_i n_j}. \quad (3.21)$$

Der Faktor a ist ein temperaturabhängiger Ordnungsparameter, dessen Betrag im weiteren Verlauf der Herleitung keine Rolle spielt und der daher als konstant angesehen wird. Das Symbol $\vec{\vec{T}}$ kennzeichnet den spurlosen irreduziblen Teil eines Tensors. Der zentrale Schritt der Herleitung besteht in der Diskretisierung der Bewegungsgleichung (3.11). Dazu wird die Zeit entsprechend Gleichung (3.16) in einzelne Intervalle unterteilt, während der Laplace-Operator durch die Näherung (3.18) ersetzt wird. Durch die geeignete Wahl des Zeitschritts Δt gemäß

$$\Delta t = \frac{\gamma_1 h}{2d K} \quad (3.22)$$

kann die Konvergenz des Algorithmus optimiert werden. Damit lautet die von Kilian und Hess entwickelte Iterationsgleichung

$$n_i^{\tau+1} = \lambda \left\{ \langle n_i^\tau n_j^\tau \rangle + \frac{\beta}{2d} \hat{B}_i \hat{B}_j \right\} n_j^\tau. \quad (3.23)$$

Die eckigen Klammern stehen für eine Mittelwert-Bildung über die $2d$ nächsten Nachbarn. Der Faktor β hängt von Materialparametern, der Feldstärke und der Größenskala ab

$$\beta = \frac{\Delta\chi h^2}{\mu_0 K} B^2. \quad (3.24)$$

Die entsprechenden Gleichungen in Abhängigkeit vom elektrischen Feld ergeben sich durch die Ersetzungen $\Delta\chi/\mu_0 \rightarrow \epsilon_0 \Delta\epsilon$ und $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{E}$. Bei Gleichung (3.23) ist zu beachten, dass bei Abwesenheit elektrischer und magnetischer Felder die Gitterweite h nicht mehr auftritt. Daher muss bei skalenabhängigen Simulationen auf einen weniger vereinfachten Vorläufer von Gleichung (3.23) zurückgegriffen werden

$$n_i^{\tau+1} = \lambda \left\{ (1 - 2d\alpha) n_i^\tau + \alpha (2d \langle n_i^\tau n_j^\tau \rangle) n_j^\tau \right\} \quad (3.25)$$

mit

$$\alpha = \frac{\Delta t K}{\gamma_1 h^2}. \quad (3.26)$$

3.4 Diskussion und Validierung

3.4.1 Bewertung des Q-Tensor-Simulationsverfahrens

Direktorfeld-Simulationen auf der Basis des Q-Tensors sind aus der gegenwärtigen Flüssigkristall-Forschung nicht mehr wegzudenken. Trotz ihrer großen Erfolge wird die Genauigkeit dieser Methode durch eine Reihe von Vereinfachungen eingeschränkt, wie der folgende Überblick zeigt.

- Die Direktoren besetzen feste Gitterplätze in einem starren kartesischen Gitter. Fluid-dynamische Aspekte, wie sie z. B. Gegenstand des Ericksen-Leslie Modells sind, werden ausgeklammert.
- Bei der Aktualisierung des Direktors werden im dreidimensionalen Fall nur die sechs nächsten Nachbarn berücksichtigt. Korrelationsfunktionen und Röntgenbeugung in flüssigkristallinen Phasen belegen jedoch auch weiterreichende Wechselwirkungen [37].
- Wie in Kapitel 2.1.4 ausgeführt wurde, beruht die Kontinuumstheorie auf der Annahme geringer Änderungen im Direktorfeld. Diese Voraussetzung ist jedoch vor allem im Bereich von Defektkernen nicht gegeben.
- Bei der Taylor-Näherung in den Gleichungen (3.18 und 3.19) wird die Tangente einer Funktion durch die entsprechende Sekante approximiert, was nur bei geringen Krümmungen der Kurve gerechtfertigt ist. Der resultierende Fehler liegt maximal in der Größenordnung von h^2 .

Um den beiden letzten Problemen zu begegnen, ist die Methode der angepassten Gitterverfeinerung (engl. *adaptive mesh refinement*, AMR) auf die vorliegende Problemstellung angewendet worden [38,39]. Dieses Verfahren beruht darauf, die Gitterweite nur in den Bereichen zu verkleinern, in denen sich der Direktor stark ändert. Im einfachsten Fall wird die Gitterweite in jeder Raumrichtung so oft halbiert, bis die Änderung des Direktors ausreichend gering wird.

Die Einbeziehung des Landau-de Gennes Temperaturterms in den Algorithmus (3.20) ist mit theoretischen und praktischen Schwierigkeiten verbunden.

- Die Landau-de Gennes Potenzreihenentwicklung der Freien Energiedichte (2.33), die ursprünglich konzipiert wurde für einen Phasenübergang zweiter Ordnung, wird hier auf einen Übergang erster Ordnung angewandt. In Lichtstreuexperimenten zeigt sich jedoch, dass der Phasenumwandlung nematisch-isotrop bereits vor der eigentlichen Übergangstemperatur bemerkbar ist. Da außerdem die Umwandlung-

enthalpie vergleichsweise gering ist, spricht man auch von einem Übergang schwacher erster Ordnung [12].

- Ein praktisches Problem besteht in der mangelnden Verfügbarkeit und der unzureichenden Genauigkeit der Daten für die Parameter A, B und C. Eine Ausnahme stellt der gut untersuchte Flüssigkristall 5CB dar, dessen Parameter mit Hilfe von Laser-Experimenten ermittelt wurden [40]. Im Anhang 7.3 sind Werte aus Referenz [23] wiedergegeben, die auf die hier verwendete Form des Temperatursausdrucks (Gl. 2.33) adaptiert wurden.
- Wie in Abbildung 3.3 deutlich wird, ergibt der Vergleich des Kurvenverlaufs nach Landau - de Gennes mit experimentellen Daten nur für die Umgebung der Klärtemperatur eine gute Übereinstimmung. Der Ordnungsgrad von 0,273 am Phasenübergang nach Landau-de Gennes weicht deutlich vom experimentellen Wert $S \approx 0,4$ ab. Auch die schnelle Konvergenz auf einen Ordnungsgrad von 1 bei sinkender Temperatur entspricht nicht dem experimentellen Ergebnis. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass die Landau-de Gennes Entwicklung nur in der Nähe des Klärpunkts gültig ist. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Parameter A, B und C.

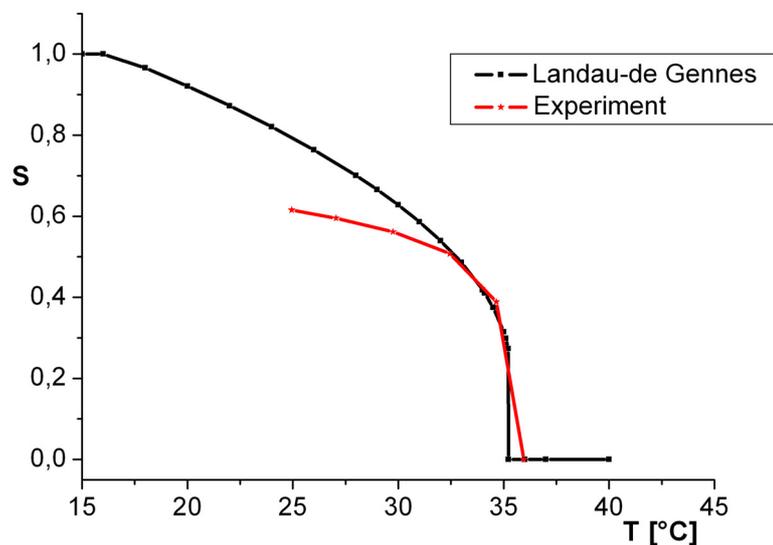


Abb. 3.3: Der skalare Ordnungsgrad S von 5CB in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten für die Landau-de Gennes Parameter entstammen der Referenz [23], die experimentellen Werte sind aus [16] entnommen.

3.4.2 Charakterisierung der Programme

Die Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurden, bilden das theoretische Komplement zu den experimentellen Ergebnissen, insbesondere den FCPM-Aufnahmen. Es wird nicht der Anspruch erhoben, eine theoretische „state-of-the-art“-Analyse der betrachteten flüssigkristallinen Direktorfelder zu betreiben. Daher werden für die meisten der hier angefertigten Direktorfeld-Berechnungen folgende Vereinfachungen angenommen.

1. Der Temperaturterm wird nicht in die gesamte Freie Energie von Gleichung (3.7) einbezogen. Testsimulationen in ausgewählten Geometrien unter Einschluss des Temperaturterms zeigten den erwarteten reduzierten Ordnungsgrad S , ansonsten jedoch keine optisch bemerkbaren Unterschiede in den Direktorfeldern. Ein weiterer Grund, auf den auf den F_T -Term zu verzichten, ist die spürbar verzögerte Konvergenz der Iterationen.
2. Es wird eine harte Randanbindung der Flüssigkristallmoleküle an das Substrat vorausgesetzt. Damit fällt der Oberflächenterm in Gleichung (3.7) weg. Außerdem verliert der elastische Koeffizient k_{24} seine Bedeutung für die Direktorausrichtung und kann deshalb auf Null gesetzt werden [6].
3. Auf Verfahren zur Gitterverfeinerung (AMR, siehe Kap. 3.4.1) wird verzichtet. Das FCPM-Verfahren ist aufgrund zu geringer Auflösung nicht in der Lage, die genaue Direktorkonfiguration in den Defektkernen wiederzugeben. Daher können die im letzten Kapitel angeführten Ungenauigkeiten in den numerischen Simulationen akzeptiert werden.

Neben der Wahl eines geeigneten Algorithmus ist die Visualisierung der berechneten Daten ein zentraler Aspekt von Computersimulationen. Im Fall der grafischen Darstellung von Direktorfeldern bietet die Färbung der Direktoren quasi eine weitere Dimension, um Informationen zu transportieren. Beispiele aus der Literatur sind

- die Färbung einzelner Moleküle in Abhängigkeit vom Winkel zum Direktor [31],
- die Färbung des Direktorfeldes bezogen auf den Betrag einer Q-Tensor-Komponente, z. B. $(Q_{zz})^2$ [39] und
- die Färbung nach der Höhe des skalaren Ordnungsgrades S [41].

Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren berechnet die Farbe jedes Direktors nach dem Betrag der elastischen Energie. Dabei erwies sich die Einkonstantennäherung als ausreichend, um eine optisch sinnvolle Färbung zu erreichen. Wie in Referenz [35] ausgeführt wird, stimmen die tensorielle und die vektorielle Form der anisotropen Energie zwischen

zwei Molekülen nur für kleine Polwinkel bis $\theta \approx 30^\circ$ gut überein. Da das vektorielle Kalkül die nematische Symmetrie ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$) nicht berücksichtigt, wird die Abweichung bei antiparalleler Ausrichtung ($\theta = 180^\circ$) maximal. Die relativen Freien Energie Y in vektorieller und tensorieller Form lassen sich berechnen nach

$$Y^V = 2d - \sum_{U_m} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_u) \quad (3.27)$$

$$Y^T = 2d - \sum_{U_m} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_u)^2. \quad (3.28)$$

Die Summation bezieht sich dabei auf die Moleküle u der direkten kartesischen Umgebung, mit d wird die Dimensionalität der Simulation bezeichnet.

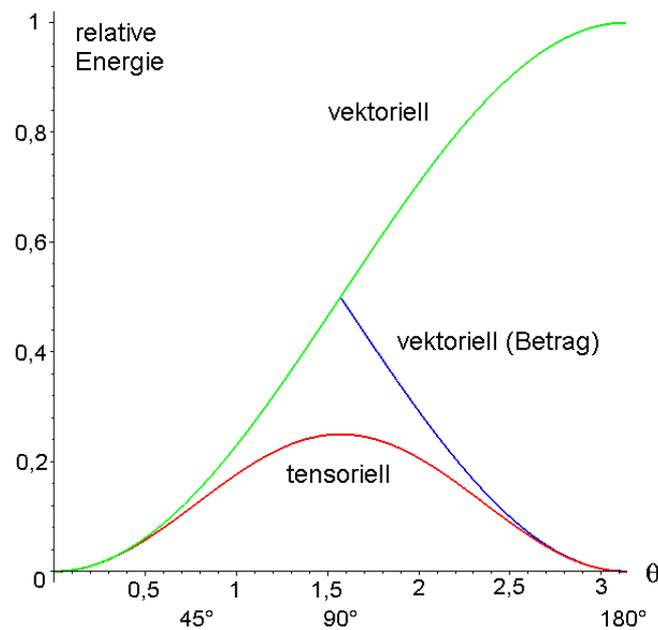


Abb. 3.4: Die relative Energie eines Moleküls in Abhängigkeit vom Polwinkel θ zum Direktor (nach [35]).

Die besten Ergebnisse bei der Färbung der Direktoren ließen sich erzielen, wenn der Betrag der Skalarprodukte zu den direkten Nachbarn als Grundlage verwendet wurde

$$Y^{|V|} = 2d - \sum_{U_m} |\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_u|. \quad (3.29)$$

Auf diese Art können die Defektkerne mit ihrem geringem Ordnungsgrad farblich gut hervorgehoben werden, da die Gleichung (3.29) im Bereich von $\theta > 50^\circ$ besser differenziert als der entsprechende tensorielle Ausdruck (3.28). Außerdem wird auf einfache Weise die nematische Symmetrie berücksichtigt.

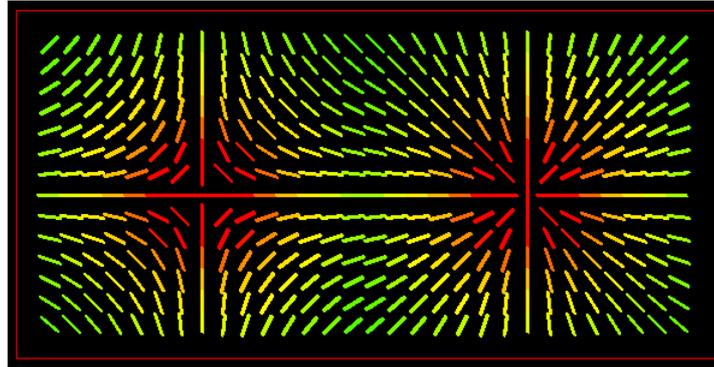


Abb. 3.5: Kalibrierung der Direktorfärbung anhand eines mathematisch erzeugten hyperbolischen und eines radialen Defekts. Unterhalb einer bestimmten Energieschwelle wird zunehmend grün hinzugemischt, oberhalb einer zweiten Schwelle zunehmend rot.

Getestet wurden die Programme in analytisch zugänglichen Geometrien, insbesondere denen, die sensitiv vom Verhältnis $\kappa = k_{33}/k_{11}$ abhängen. Das klassische Beispiel dafür ist die Hybridzelle, die durch homöotrope Verankerung auf der einen und planare Verankerung auf der anderen Seite gekennzeichnet ist [6,42].

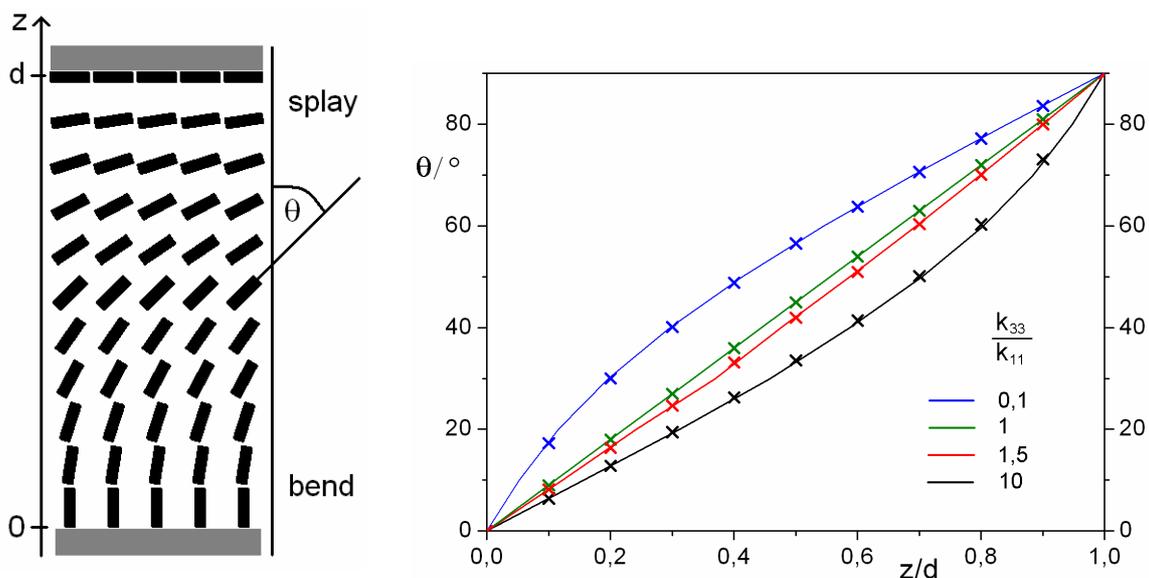


Abb. 3.6: Links: Hybridzelle mit fester Randanbindung, simuliert mit $k_{33} = k_{11}$. Rechts: Polwinkel θ in Abhängigkeit von der relativen Position z/d . Die durchgezogenen Linien sind analytisch nach Gleichung (3.32) berechnet, die markierten Punkte entstammen numerischen Simulationen auf Grundlage des allgemeinen Tensorformalismus.

Da die Hybridzelle qualitativ einem halben Querschnitt durch ein *escaped*-radiales Direktorfeld in einem Zylinder (Kap. 5.2.3) ähnelt, wird hier eine kurze mathematische Behandlung gegeben. Die Direktorkonfiguration der Hybridzelle ist zweidimensional, so dass nur Spreizung und Verbiegung auftreten können. Auf der homöotrop verankerten Seite überwiegt die *bend*-Deformation, auf der planaren Seite die *splay*-Deformation.

Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang in einer effektiven elastischen Konstante $K(\theta)$ beschreiben, die direkt nur vom Polwinkel θ , indirekt über $\theta = f(z)$ aber auch von der Ortskoordinate z abhängt

$$K(\theta) = k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta. \quad (3.30)$$

Ausgehend von der Freien Energie in Einkonstanten-Näherung (2.26) und der eindimensionalen Euler-Lagrange Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = 0 \quad (3.31)$$

sowie den Randbedingungen $\theta_0 = 0$ und $\theta_d = \pi/2$ ergibt sich [42]

$$\frac{\int_0^{\theta(z)} \sqrt{K(\xi)} d\xi}{\int_0^{\pi/2} \sqrt{K(\xi)} d\xi} = \frac{z}{d}. \quad (3.32)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe eines Computer-Algebra-Systems lösen. In Abbildung 3.6 sind die Kurvenverläufe für verschiedene Werte von κ wiedergegeben, wobei für einen typischen nematischen Flüssigkristall der Wert von $\kappa = 1,5$ angenommen wurde. Den Erwartungen entsprechend ist gut zu erkennen, dass auf den beiden Seiten der Zelle die jeweils dominierende Energieform sich der Direktoränderung stärker widersetzt. Wie später noch diskutiert wird, fallen die Abweichungen von der Einkonstanten-Näherung für den praktisch relevanten Fall von $\kappa = 1,5$ vergleichsweise gering aus.

3.5 Berechnung optischer Eigenschaften doppelbrechender Medien

Sind die Direktorkonfiguration und damit das Indexellipsoid eines flüssigkristallinen Mediums ortsaufgelöst bekannt, können dessen optische Eigenschaften berechnet werden. Bereits 1941 hat Jones einen 2x2-Matrix-Algorithmus vorgestellt, mit dem die Lichtausbreitung in anisotropen Medien mit Schichtstruktur berechnet werden kann [43]. Befördert durch die aufkommende Flüssigkristall-Display-Technologie sind in den folgenden Jahrzehnten eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt worden. Dazu zählt insbesondere die 4x4-Matrix-Methode nach Berreman [2], die mit der Möglichkeit zur Berechnung von schrägem Lichteinfall und von Selektivreflexion über den Jones-Formalismus hinausgeht. Beide Verfahren sollen in den folgenden zwei Abschnitten kurz vorgestellt werden.

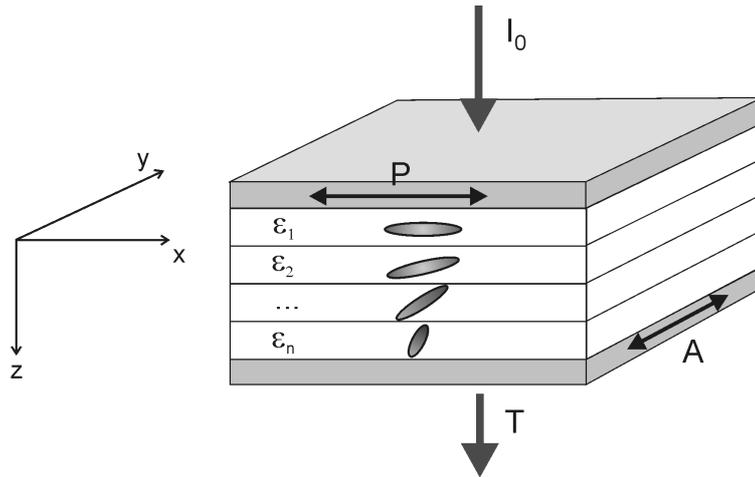


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau einer Flüssigkristallzelle für das Jones-Modell. Das senkrecht einfallende Licht passiert einen Polarisator (P), beliebig viele einheitliche Flüssigkristall-Schichten und den Analysator (A).

3.5.1 Jones-Formalismus

Doppelbrechende Medien sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen die Lichtausbreitung durch lineare Superposition von zwei orthogonalen Moden beschrieben werden kann. Für ein uniaxiales Medium sind dies die ordentlichen und außerordentlichen Wellen, die auf den schnellen und langsamen Achsen des Mediums propagieren. Die beiden elektrischen Feldvektorkomponenten für eine sich in z-Richtung ausbreitende ebene Welle lassen sich beschreiben über

$$E_x = E_{x0} \exp(i(\omega t + \phi_x)) \quad E_y = E_{y0} \exp(i(\omega t + \phi_y)) \quad (3.33)$$

mit den Amplituden E_{x0} und E_{y0} und der Phasenbeziehung $\phi_x - \phi_y = \Delta$.

Derjenige Vektor, der dem zeitunabhängigen Anteil von Gleichung (3.33) entspricht, wird als Jones-Vektor \mathbf{E} bezeichnet.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{x0} \exp(i\phi_x) \\ E_{y0} \exp(i\phi_y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{x0} \\ E_{y0} \exp(i\Delta) \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

Der zentrale Aspekt des Jones-Formalismus besteht nun darin, jedem polarisationsabhängigen optischen Element eine 2x2 Matrix \mathbf{J} zuzuordnen. Voraussetzung dafür ist, dass das optische Element linear und nichtabsorbierend ist. Der Jones-Vektor \mathbf{E}_n der austretenden Welle ergibt sich dabei aus der Multiplikation von Jones-Matrix und Jones-Vektor.

$$\mathbf{E}_n = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Werden mehrere optische Elemente hintereinander geschaltet, lässt sich die resultierende Jones-Matrix über die Multiplikation der Einzel-Matrizen berechnen. Eine eingehendere

Darstellung des Jones-Formalismus und Beispiele für die in der Regel komplexwertigen Jones-Matrizen finden sich z. B. in der Referenz [10].

3.5.2 Berreman-Methode

Die 2x2-Matrix-Methoden zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, besitzen auf der anderen Seite aber auch eine Reihe von Einschränkungen. So bleiben im Jones-Formalismus die Reflexion von Licht und die damit verbundenen Interferenzphänomene völlig unberücksichtigt. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn sich an Grenzflächen der Brechungsindex diskontinuierlich ändert. Ein weiteres Problem stellt schräger Lichteinfall dar, durch den die Orthogonalität der beiden Polarisierungen, die mit den ordentlichen und außerordentlichen Moden verbunden sind, aufgehoben wird. Von den verschiedenen Lösungsansätzen soll im Folgenden Berremans 4x4-Matrix-Methode vorgestellt werden. Ausgangsbasis für dieses Verfahren sind die beiden Rotations-Maxwellgleichungen (Gl. 2.41), die in Form einer 6x6-Matrix dargestellt werden können. Betrachtet wird nun schräger Lichteinfall einer ebenen Welle $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r},t) \cdot e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$, dessen Einfallsebene ohne Beschränkung der Allgemeinheit die xz-Ebene sein soll (Abb. 3.8). Da der dielektrische Tensor $\boldsymbol{\epsilon}$ in der xy-Ebene nicht variiert, sind die elektrischen und magnetischen Felder in y-Richtung konstant. Für die x-Richtung muss gelten, dass die Komponente ξ des k-Vektors parallel zur Grenzfläche konstant bleibt, d. h.

$$\xi = \frac{\omega}{c} n_i \sin \varphi_i. \quad (3.36)$$

Der Index i bezieht sich dabei auf den Halbraum vor der Flüssigkristallzelle, der durch den isotropen Brechungsindex n_i gekennzeichnet ist.

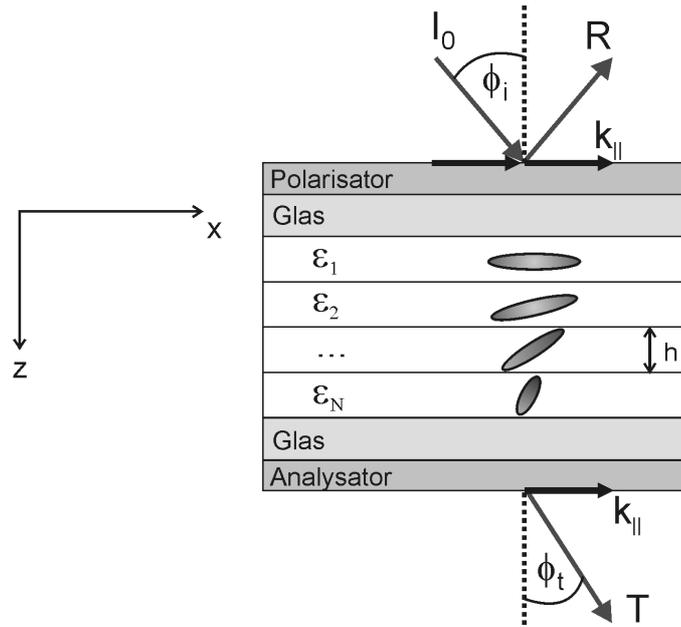


Abb. 3.8: Querschnitt durch eine Flüssigkristallzelle zur Illustration der Berreman-Methode. Der dielektrische Tensor ϵ ist eine Funktion der z -Koordinate, aber invariant in der xy -Ebene.

Weiterhin lässt sich nachweisen, dass die z -Komponenten der Felder sich als lineare Funktionen der übrigen Feldkomponenten formulieren lassen. Damit resultiert aus den Maxwell-Gleichungen ein Satz von vier linearen Differentialgleichungen erster Ordnung

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = -i \frac{\omega}{c} \Delta \Psi. \quad (3.37)$$

Der generalisierte Feldvektor Ψ enthält die tangentialen Feldkomponenten, die Matrix Δ berücksichtigt die dielektrischen Eigenschaften des anisotropen Mediums.

$$\Psi = \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix} \quad \Delta = \begin{pmatrix} -\frac{\xi c}{\omega} \frac{\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & \mu - \frac{1}{\epsilon_{zz}} \frac{\xi^2 c^2}{\omega^2} & -\frac{\xi c}{\omega} \frac{\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 \\ \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & -\frac{\xi c}{\omega} \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} & \epsilon_{xy} - \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \\ \epsilon_{yx} - \frac{\epsilon_{yz} \epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & -\frac{\xi c}{\omega} \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} & \epsilon_{yy} - \frac{\epsilon_{yz} \epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} - \frac{\xi^2 c^2}{\omega^2 \mu} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Für nichtmagnetisierbare Substanzen kann $\mu = 1$ angenommen werden. Weitere Vereinfachungen, abhängig von den Symmetrie-Eigenschaften des dielektrischen Mediums, werden (in etwas abweichender Darstellung) in der Referenz [44] diskutiert.

Die Differentialgleichungen (3.37) können numerisch gelöst werden, indem der Feldvektor Ψ in eine Taylor-Reihe entwickelt wird.

$$\Psi(z+h) = \exp\left(-i\frac{\omega}{c}h\Delta\right)\Psi(z) = \left(I - i\frac{\omega}{c}h\Delta - \frac{\omega^2 h^2}{2!c^2}\Delta^2 + i\frac{\omega^3 h^3}{3!c^3}\Delta^3 \pm \dots\right)\Psi(z). \quad (3.39)$$

Dabei wird der Ausdruck

$$\mathbf{P} = \exp\left(-i\frac{\omega}{c}h\Delta\right) \quad (3.40)$$

als Ausbreitungsmatrix bezeichnet.

Mit Gleichung (3.39) wird beschrieben, wie die Feldkomponenten vom Ort z nach $z+h$ propagiert werden. Die Anzahl der berücksichtigten Entwicklungsterme kann in Abhängigkeit von der Schichtdicke h variiert werden. Die Ausbreitungsmatrix \mathbf{P} für den gesamten Simulationsraum erhält man durch Multiplikation der Matrizen \mathbf{P}_n für jede einzelne Schicht n

$$\mathbf{P} = \prod_{n=1}^N \mathbf{P}_n. \quad (3.41)$$

Wird Lichtabsorption vernachlässigt, muss für die tangentialen Feldkomponenten an zwei Grenzflächen die folgende Beziehung gelten:

$$\Psi_t = \mathbf{P}(\Psi_i + \Psi_r) \quad (3.42)$$

Dabei beziehen sich die Indizes t , i und r auf die transmittierten, einfallenden und reflektierten Anteile der Felder.

Aus den Feldvektoren Ψ können die magnetischen Feldkomponenten eliminiert werden. Dazu muss berücksichtigt werden, dass senkrecht zueinander stehende \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Felder in der isotropen Umgebung des Simulationsraums über den Brechungsindex in Beziehung stehen. Es gilt

$$\frac{H_p}{E_s} = \frac{H_s}{E_p} = n. \quad (3.43)$$

Der Index p bezeichnet parallele Polarisation zur Einfallsebene (hier die xz -Ebene), s die senkrechte Polarisation. Ist n_i der Brechungsindex auf der einfallenden Seite des Lichts und n_t derjenige auf der Transmissionsseite, ergibt sich für die Feldvektoren

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} E_{ip} \cos \varphi_i \\ n_i E_{ip} \\ E_{is} \\ n_i E_{is} \cos \varphi_i \end{pmatrix} \quad \Psi_r = \begin{pmatrix} -E_{rp} \cos \varphi_i \\ n_i E_{rp} \\ E_{rs} \\ -n_i E_{rs} \cos \varphi_i \end{pmatrix} \quad \Psi_t = \begin{pmatrix} E_{tp} \cos \varphi_t \\ n_t E_{tp} \\ E_{ts} \\ n_t E_{ts} \cos \varphi_t \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.44) in Gleichung (3.42) und Trennung der reflektierten von den transmittierten Feldern erhält man

$$\begin{pmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{pp} & R_{ps} \\ R_{sp} & R_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} E_{tp} \\ E_{ts} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{pp} & T_{ps} \\ T_{sp} & T_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Diese Gleichungen entsprechen der zentralen Gleichung des Jones-Formalismus (Gl. (3.35)), wobei \mathbf{R} und \mathbf{T} die Reflexions- bzw. Transmissionsmatrizen darstellen. Die hier gegebene Darstellung der Berreman-Methode beschränkt sich auf die wesentlichen Schritte. Eine detailliertere Herleitung von Gleichung (3.37) findet sich in [45], die Berechnung der Matrixkoeffizienten von Gleichung (3.45) ist ausführlich in [44,46] wiedergegeben.

Als Beispiel für die Wirkungsweise des Berreman-Algorithmus ist in Abbildung 3.9 die Reflektivität einer cholesterischen Mischung aus 5CB und CB15 (siehe Kap. 5.6) mit einer Ganghöhe von 350 nm wiedergegeben. Zur Berechnung wurde Gleichung (3.39) bis zur dritten Potenz entwickelt und die Zelle in 100000 Schichten unterteilt.

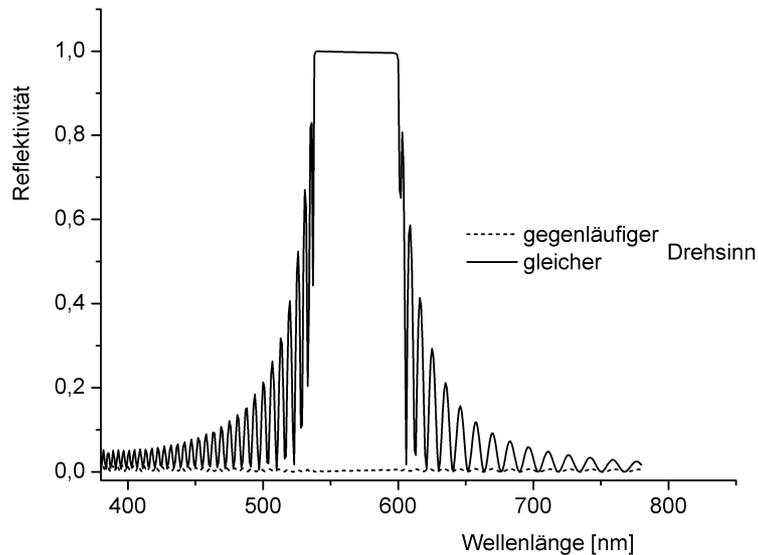


Abb. 3.9: Reflektivität eines cholesterischen Flüssigkristalls mit einer Ganghöhe von 350 nm und einer Schichtdicke von 10 μm . Abgebildet sind beide Drehrichtungen der Zirkularpolarisation im Verhältnis zur Händigkeit der Helix.

4 Experimenteller Teil

4.1 Konfokale Fluoreszenz-Polarisations-Mikroskopie

Das FCPM-Verfahren ist eine relativ aktuelle Weiterentwicklung der traditionellen Konfokalen Mikroskopie [47]. Bereits vor gut 50 Jahren legte Marvin Minsky die Grundlagen für die Konfokale Mikroskopie, die vor allem in der biologischen und medizinischen Forschung große Bedeutung erlangt hat. Zur gegenwärtigen Leistungsstärke dieses Verfahren haben nicht nur schnelle Computer zur Datenverarbeitung beigetragen, sondern auch die immensen Fortschritte im Bereich der Lasertechnik, der Photodetektion und der Piezopositionierung. In den nächsten beiden Unterkapiteln werden zunächst die Grundlagen des FCPM-Verfahrens wiedergegeben, bevor auf die technische Realisation eingegangen wird.

4.1.1 Grundlagen

Die Konfokale Mikroskopie gehört zur Gruppe der Rastersondenverfahren. Im Unterschied zu den meisten anderen dieser Techniken ist die Sonde jedoch nicht materieller Natur, sondern wird von einem beugungsbegrenzten Lichtpunkt gebildet. Das grundlegende Prinzip der Konfokalen Mikroskopie besteht darin, dass mit Hilfe einer Linsenoptik ein Laserstrahl mit nahezu punktförmigem Querschnitt auf ein möglichst kleines Volumenelement (Voxel) der Probe fokussiert wird. Das von diesem Voxel ausgehende Licht gelangt dann über die konfokale Optik zu einer Lochblende, die nur Licht aus der Fokusebene zum Detektor lässt. Aus den Detektorsignalen entsteht ein zweidimensionales Bild, indem die Probe in einem definierten Ausschnitt der Ebene abgerastert wird und die resultierenden Intensitätssignale mit entsprechender Software zusammengesetzt werden.

Eine wichtige Variante der klassischen Konfokalen Mikroskopie besteht darin, die Probe mit einer sehr geringen Menge eines Fluoreszenz-Farbstoffs zu dotieren. Auf diese Weise wird in dem fokussierten Voxel Fluoreszenzlicht erzeugt, das sich auf Grund des Stokes-Shifts effizient vom anregenden Licht trennen lässt. Vor allem im Forschungsgebiet der Weichen Materie wird dieses Verfahren angewandt, um Probenbereiche mit unterschiedlich guter Löslichkeit des Fluoreszenz-Farbstoffs mikroskopisch zu untersuchen. In den letzten Jahren ist es in diesem Zusammenhang sogar gelungen, das Fluoreszenzlicht einzelner Moleküle zu detektieren [48].

Der Beitrag von Oleg Lavrentovich und Mitarbeitern bestand darin, das bisher skizzierte Verfahren um zwei Punkte zu ergänzen [5].

1. Der untersuchte Flüssigkristall wird mit einem anisometrischen Fluoreszenz-Farbstoff dotiert, der sich parallel zum Direktor der mesogenen Matrix anlagert.
2. Es wird im Polarisationskontrast gearbeitet.

Der vollständige FCPM-Aufbau ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Der bedeutende Fortschritt dieser Methode liegt darin, dass durch Variation der Fokustiefe eine vollständige dreidimensionale Analyse von flüssigkristallinen Direktorfeldern möglich wird.

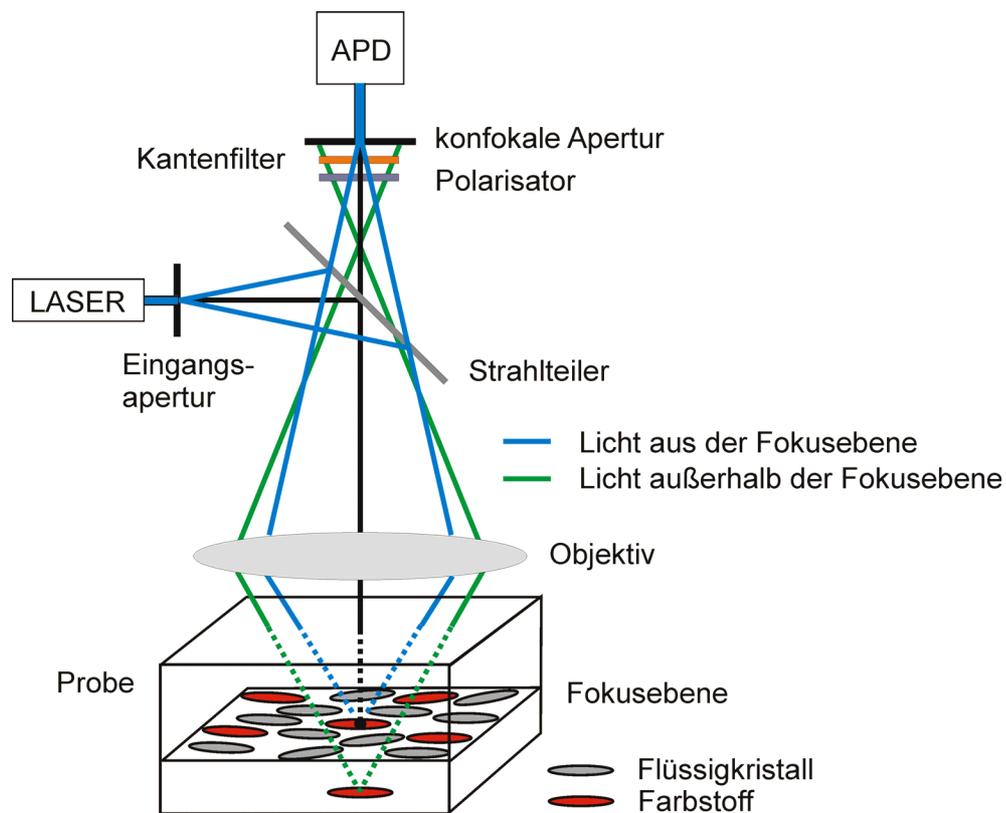


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau eines FCPM. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Moleküle der Fokusebene eingezeichnet. Außerdem fehlt der Eingangspolarisator, da das Laserlicht üblicherweise bereits linear polarisiert ist. Ein zentrales Merkmal des konfokalen Prinzips besteht darin, dass nur Fluoreszenzlicht aus der Fokusebene über die konfokale Apertur zum Detektor gelangt (verändert nach [5]).

Im Gegensatz zur oben skizzierten Konfokalen Fluoreszenz-Mikroskopie liegt beim FCPM-Verfahren der Farbstoff homogen verteilt in der Flüssigkristall-Matrix vor. Die Unterschiede in der detektierten Lichtintensität resultieren in diesem Fall aus der relativen Lage zwischen dem Übergangsdipolmoment \mathbf{M} des Farbstoffs und der Polarisationsrichtung \mathbf{P} des anregenden Lichts. Da \mathbf{M} parallel zur Längsachse des Farbstoffs und diese

wiederum parallel zum Direktor liegt, ermöglichen die detektierten Intensitäten auf indirekte Art Rückschlüsse auf den flüssigkristallinen Direktor.

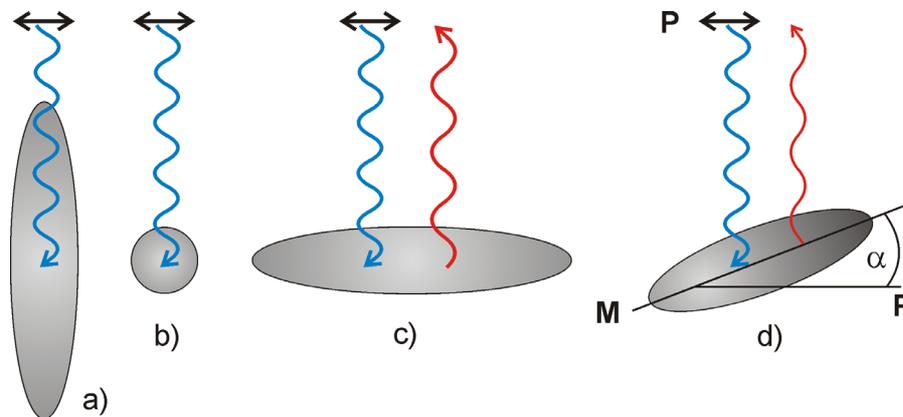


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der geometrischen Beziehung zwischen dem Übergangsdipolmoment \mathbf{M} der Farbstoffmoleküle und der Polarisationsrichtung \mathbf{P} des anregenden Lichts. In den Fällen a) und b) stehen beide Vektoren senkrecht aufeinander, so dass keine Fluoreszenz auftritt. Bei der parallelen Anordnung c) wird dagegen die Intensität I maximal. Im allgemeinen Fall d) gilt für die relative Intensität bei parallelem Polarisator und Analysator in guter Näherung $I \propto \cos^4(\alpha)$.

Wird mit α der Winkel zwischen \mathbf{P} und \mathbf{M} zum Zeitpunkt der Photonenabsorption bezeichnet, so ist die relative Intensität der Absorption proportional zu $\cos^2(\alpha)$. Die Intensität der Fluoreszenz-Emission hängt in analoger Weise vom Winkel α' zum Zeitpunkt der Emission ab. Die Differenz $\alpha - \alpha'$ wird bestimmt vom Verhältnis der Lebensdauer des angeregten Zustands τ_F zur Zeitkonstante τ_R der Rotationsrelaxation des Farbstoffs in der flüssigkristallinen Matrix. Für hier verwendeten Fluoreszenzfarbstoff BTBP [n,n'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylendicaboximid, siehe Abb. 4.5] als Farbstoff darf $\tau_F < \tau_R$ angenommen werden [49], so dass $\alpha \approx \alpha'$ gilt und eine einfache Kombination der Absorptions- und Emissionseffekte möglich ist. Im üblichen FCPM-Aufbau sind Eingangspolarisation und Durchlassrichtung des ausgehenden Polarisators parallel zu einander. Damit ergibt sich für die am Detektor ankommende Intensität:

$$I_{\text{Det}} \propto \cos^4(\alpha) \quad (4.1)$$

Neben der Rotation könnte auch eine Diffusion des Farbstoffmoleküls während der Lebensdauer des angeregten Zustands das resultierende Bild beeinträchtigen. Ein Vergleich der beteiligten Zeitkonstanten belegt jedoch, dass das Molekül auch in dem Voxel emittiert, in dem es angeregt worden ist [49]. Beide Effekte sind selbstverständlich nur in fluiden Phasen von Bedeutung. In den in dieser Arbeit mehrheitlich untersuchten glasartig erstarrten Systemen spielen sie keine Rolle.

Das Auflösungsvermögen eines Konfokalen Mikroskops wird von dem Umstand bestimmt, dass es sich um ein beugungsbegrenztes Verfahren handelt. Für die theoretische Behandlung muss die Ausdehnung der Abbildung einer Punktlichtquelle (PSF, *point spread function*) durch die konfokale Optik betrachtet werden. Liegen die gerade noch trennbaren Lichtpunkte in der Fokusebene, spricht man von transversaler Auflösung Δr_{tr} , die gegenüber einem konventionellen Lichtmikroskop (LM) um den Faktor 0,72 verringert ist [5]

$$\Delta r_{tr}(\text{FCPM}) = 0,72 \Delta r_{tr}(\text{LM}) = 0,44 \frac{\lambda}{\text{NA}} = 0,44 \frac{\lambda}{n \sin \vartheta} > 0,2 \mu\text{m} . \quad (4.2)$$

In axialer Richtung ist das Auflösungsvermögen erheblich schlechter und wird stärker vom halben Öffnungswinkel ϑ des Lichtkegels beeinflusst. NA ist die numerische Apertur, der umgebende Brechungsindex wird mit n bezeichnet.

$$\Delta r_{ax}(\text{FCPM}) = 1,5 \frac{n\lambda}{(\text{NA})^2} = 1,5 \frac{\lambda}{n \sin^2 \vartheta} > 0,6 \mu\text{m} . \quad (4.3)$$

Beide Abschätzungen gelten für den isotropen Fall. Für doppelbrechende Proben verringert sich die Auflösung proportional zur durchlaufenen Strecke und zur optischen Anisotropie. Wie Lavrentovich und Mitarbeiter in ihren Übersichtsartikeln [5,49] mehrfach betont haben, erfordert das FCPM-Verfahren die Berücksichtigung einiger spezieller Aspekte.

1. Der Fluoreszenzfarbstoff darf nur in sehr geringer Konzentration (ca. 0,01 Gewichtsprozent) vorliegen. Zugleich sollte die Intensität der Laserstrahlung niedrig sein, um eine lichtinduzierte Umorientierung des nematischen Direktors (Janossy-Effekt) zu vermeiden. Da eine zu geringe Laser-Intensität andererseits ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis liefert, muss in der Praxis die Laser-Leistung relativ genau abgestimmt werden.
2. In uneinheitlich orientierten Probenbereichen können inhomogene Verteilungen des Fluoreszenzfarbstoffs auftreten. Dieser Aspekt ist besonders bei Defektkernen zu beachten, die mit FCPM nicht gut aufgelöst werden können.
3. Durch die in mesogenen Phasen ausgeprägte Lichtstreuung treten Intensitätsverluste auf. Die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner optischer Anisotropie Δn vermindert das Problem.
4. Die Aufspaltung des eintreffenden Lichts in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl bewirkt eine Verzerrung der FCPM-Aufnahmen. Dieser Effekt kann abgeschätzt werden durch

$$\Delta x = g \frac{\Delta n}{n_{av}} d , \quad (4.4)$$

wobei mit n_{av} der mittlere Brechungsindex und mit d die Rastertiefe bezeichnet werden. Der Proportionalitätsfaktor g liegt in der Größenordnung von 1 und hängt von Optik des FCPM-Aufbaus und dem Direktorfeld ab. Wie bei Punkt 3 bestehen auch hier die Gegenmaßnahmen darin, mit kleiner optischer Anisotropie und geringer Rastertiefe zu arbeiten.

5. Ist die nematische Zelle in Ausbreitungsrichtung des Lichts verdrillt, wie dies z. B. bei cholesterischen Flüssigkristallen der Fall sein kann, muss vor allem bei großer Ganghöhe p mit einem adiabatischen Folgen der Polarisierung gerechnet werden. In diesem Fall sollte der so genannte Mauguin-Parameter Ma möglichst klein eingestellt werden

$$Ma = \frac{p \Delta n}{2\lambda}. \quad (4.5)$$

Diese Einschränkungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass, abhängig von der optischen Anisotropie, nur in kleinen Rastertiefen von wenigen Mikrometern gearbeitet werden kann. Auf der anderen Seite zeichnet sich FCPM gegenüber konventionellen bildgebenden Techniken durch eine Reihe von Vorzügen aus, die dieses Verfahren zu einer der wichtigsten Innovationen der letzte Jahre im Forschungsgebiet Weiche Materie werden ließen.

1. Im Gegensatz zu den meisten anderen Rastersondenverfahren mit materieller Sonde ist FCPM eine nichtdestruktive Technik, was einen erheblich größeren Einsatzbereich ermöglicht. So erlaubt dieses Verfahren die Analyse dynamischer Prozesse wie die feldabhängige Umorientierung von Direktorfeldern, z. B. beim Frederiks-Effekt.
2. Bis auf die eben dargestellten Einschränkungen kann mit FCPM der Direktor in jedem beliebigen Raumelement der Probe ermittelt werden. Vergleichbare Verfahren wie Röntgenbeugung, ^2H -NMR und einfache Polarisationsmikroskopie (PM) liefern dagegen nur ein integriertes Signal. Deren Integrationsbereich erstreckt sich entweder über die gesamte Probe oder über den Probenquerschnitt.
3. FCPM kann im Unterschied zu PM Direktororientierungen unterscheiden, die rechtwinklig zueinander stehen. Ist der Direktor entweder parallel zum Polarisator oder parallel zum Analysator, verschwindet bei PM gleichermaßen die Phasenverschiebung. Beim FCPM-Verfahren wird dagegen der Kontrast maximal, wenn der Direktor zwischen paralleler und senkrechter Ausrichtung zum Polarisator wechselt.

4. Ähnlich wie bei der einfachen konfokalen Fluoreszenzmikroskopie können auch mit FCPM unterschiedliche Konzentrationen des Fluoreszenzfarbstoffs in mehrphasigen bzw. phasenseparierten Systemen sichtbar gemacht werden.

Bei der Interpretation von FCPM-Aufnahmen ist zu beachten, dass bei bekannter Polarisatoren-Ausrichtung mit Hilfe von Gleichung (4.1) nicht eindeutig auf den Direktor geschlossen werden kann. Da durch den Winkel α im Prinzip nur ein Kegel möglicher Orientierungen beschrieben wird, sind im dreidimensionalen Fall nur Plausibilitätsbetrachtungen möglich. Dazu wird das Direktorfeld in der betrachteten Geometrie numerisch berechnet und über Gleichung (4.1) in ein simuliertes FCPM-Bild umgewandelt. Besteht eine näherungsweise Übereinstimmung mit den experimentellen Aufnahmen, kann das berechnete Direktorfeld als korrekt angesehen werden.

Hervorgehoben werden sollte außerdem, dass trotz der hohen Sensitivität des FCPM-Verfahrens die Einkonstantennäherung zur Interpretation prinzipiell ausreichen würde. Wie in Abbildung 4.3 anhand der Hybrid-Zelle gezeigt wird, ist optisch zwischen den simulierten Bildern für 5CB mit $k_{33}/k_{11} \approx 1,5$ und der Einkonstantennäherung kein Unterschied festzustellen. Dies gilt selbstverständlich nur für den Fall, dass infolge der unterschiedlichen elastischen Konstanten keine grundlegend verschiedenen Strukturen auftreten.

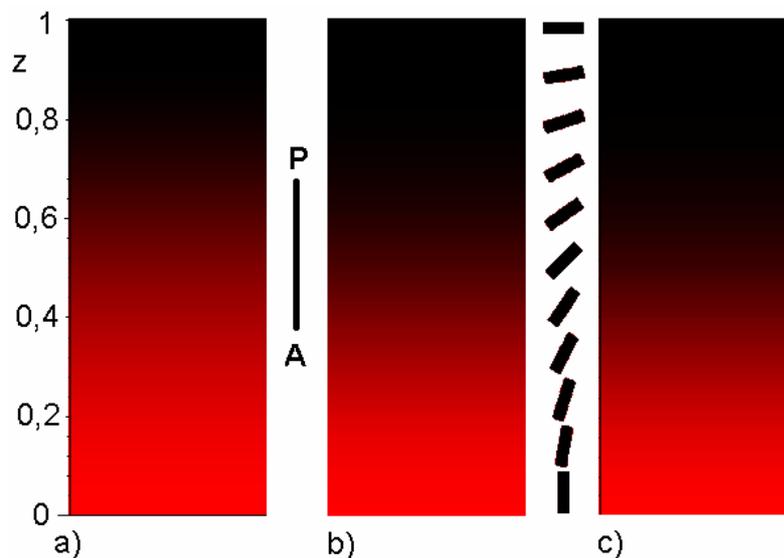


Abb. 4.3: Nach Gleichung (4.1) berechnete FCPM-Intensitäten für eine Hybrid-Zelle (siehe Kap. 3.4.2). a) $k_{33}/k_{11} = 10$, b) $k_{33}/k_{11} = 1,5$ (5CB) und c) Einkonstantennäherung. Zwischen den Grafiken sind die Ausrichtung von Polarisator und Analysator sowie der Direktorverlauf wiedergegeben.

4.1.2 Beschreibung des experimentellen Aufbaus

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten FCPM-Aufnahmen sind ausschließlich am „Alpha System“ der Firma WiTec [50] angefertigt worden. Dieses Gerät ist modular aufgebaut und ermöglicht Messungen im Rasterkraft-, optischen Nahfeld- und konfokalen Modus. Die jeweilige Betriebsart lässt sich über die Mikroskop-Software einstellen, so dass bei einem Wechsel in den konfokalen Modus manuell nur das gewünschte Objektiv, die Multi-Moden-Glasfaser und der Polarisator/Kantenfilter eingebaut werden müssen.

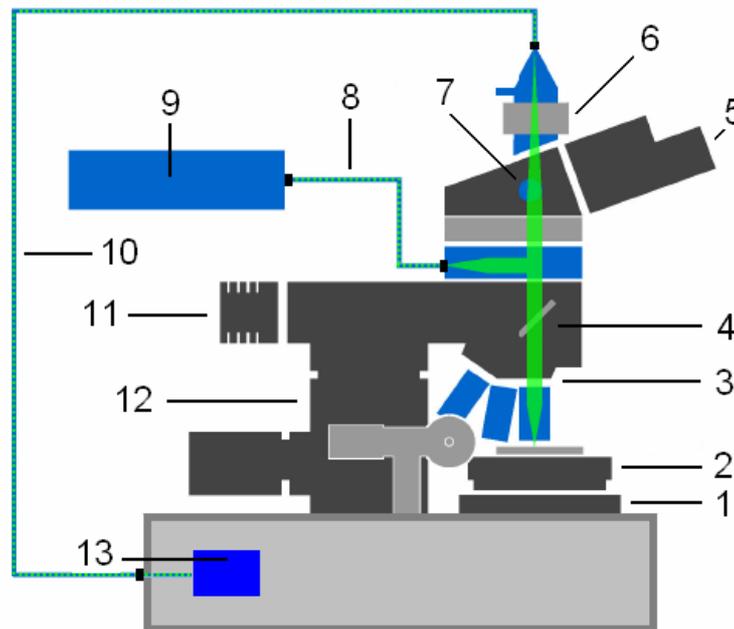


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau und Strahlengang des WiTec α -SNOMs im konfokalen Reflexions-Modus (nach [50], verändert). Die wichtigsten Bauteile sind: 1) xy-Positionier-Einheit, 2) Rastertisch, 3) Objektiv-Revolver, 4) Strahlteiler, 5) Okular-Kamera, 6) Halter für Kantenfilter und Polarisator, 7) Umschalter Kamera-Detektor, 8) polarisationserhaltende Monomodens-Glasfaser, 9) Ar⁺ Laser, 10) Multimodens-Glasfaser, 11) Weißlicht-LED, 12) Höhenkontrolle des Mikroskops, 13) *Avalanche* Photodiode (APD).

Zu Beginn einer FCPM-Messung muss zunächst die Probe auf den Rastertisch (2) montiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich ein 100x-Öl-Immersionsobjektiv mit einer numerischen Apertur von 1,25 genutzt. Dieses Objektiv ist auf die Glasstärke von Deckgläschen (0,17 mm) korrigiert und besitzt einen Arbeitsabstand von 0,18 mm. Der nächste Schritt besteht darin, einen geeigneten Probenbereich im Modus des konventionellen Lichtmikroskops auszuwählen. Zur Grobeinstellung in der Ebene dient die xy-Positionier-Einheit (1), mit der ein Bereich von 20 mm x 20 mm abgefahren werden kann. In z-Richtung lässt sich der gesamte obere Mikroskop-Aufbau über einen mit Bremse ausgestatteten Schrittmotor (12) bewegen. Die maximale Höhenverstellung beträgt 30 mm, die minimale Schrittweite liegt bei 10 nm. Nach Auswahl des Probenbereichs kann der

Laser (9) eingeschaltet werden. Der verwendete Ar⁺ Laser ermöglicht die Einstellung verschiedener Wellenlängen, genutzt wurde jedoch ausschließlich die Anregungswellenlänge von 488 nm. Das bereits ausreichend polarisierte Laserlicht wird in eine Monomodens-Glasfaser (8) eingekoppelt, welche die Polarisation unverändert lässt. Zur Messung im konfokalen Modus muss dann der 50:50-Strahlteiler (4) in den Strahlengang geschoben werden, um die Laserstrahlung auf die Probe und das Fluoreszenzlicht auf den Detektor zu lenken. Das zentrale Element zum Abrastern der Probe ist der piezoelektrisch gesteuerte Tisch (2), dessen Raster-Bereich bei 100 µm in der konfokalen Ebene und bei 20 µm in z-Richtung liegt. Durch integrierte kapazitive Positions-Rückkopplungs-Sensoren wird eine Stabilität im Sub-Nanometer Bereich gewährleistet.

Das von der Probe abgestrahlte Fluoreszenzlicht passiert zunächst dasselbe Objektiv und den Strahlteiler, bevor es den Polarisator und einen Kantenfilter (6) erreicht. Wie die Spektren (Abb. 4.6) des verwendeten Farbstoff BTBP zeigen, ist ein Kantenfilter der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm gut geeignet, um Anregungs- und Fluoreszenzlicht zu trennen. Als konfokale Apertur fungiert der Eingang in die Multi-Moden Glasfaser. Der Kerndurchmesser der Glasfaser muss dabei an die Vergrößerung und die numerische Apertur des verwendeten Objektivs angepasst werden. Für das hier verwendete Objektiv erwies sich die 25 µm-Faser als optimal, um einen Kompromiss zwischen Auflösung und gutem Signal-Rausch Verhältnis zu erzielen. Zur Messung der Fluoreszenzintensität ist das WiTec-Mikroskop mit einem Photomultiplier (PMT) und einer APD versehen. Da die Sensitivität der Photodiode im Bereich von 500 – 1000 nm deutlich oberhalb derer des PMT liegt, wurde in allen Messungen auf die APD zurückgegriffen. Im Bereich der Wellenlängen von 550 nm werden damit nach Angaben des WiTec-Handbuchs ca. 60% aller eintreffenden Photonen detektiert [50]. Zu beachten ist, dass die APD-Zählrate bei hohen Lichtintensitäten einer Sättigung entgegenstrebt. Es sind daher einige Testmessungen nötig, um zwischen Sättigung der APD und gutem Signal-Rausch Verhältnis abzuwägen.

4.2 Charakterisierung des verwendeten Farbstoffs

Für die FCPM-Aufnahmen wurden die untersuchten flüssigkristallinen Systeme ausschließlich mit dem Fluoreszenzfarbstoff n,n'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylendicaboximid (BTBP) dotiert. Dieser Farbstoff ist auch von Lavrentovich und Mitarbeitern genutzt worden, da er sich auf Grund seiner anisometrischen Struktur exzellent für FCPM eignet [5].

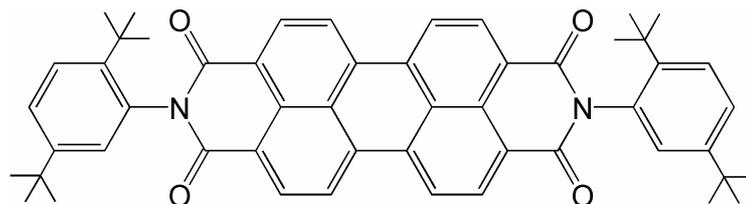


Abb. 4.5: Strukturformel von BTBP

Wie von „*guest-host*“-Systemen bekannt ist, kann von einer parallelen Ausrichtung des stäbchenförmigen Fluoreszenzfarbstoffs mit dem Direktor ausgegangen werden. Um das dichroitische Verhältnis des Farbstoffs zu messen, wurden kommerziell erhältliche EHC-Zellen mit einer Mischung aus Flüssigkristall und Farbstoff gefüllt und spektroskopisch untersucht. In Abbildung 4.6 sind die normierten Absorptions- und Emissions-Spektren wiedergegebenen. Die Messergebnisse zeigen, dass der Farbstoff BTBP einen ausreichend großen Stokes-Shift aufweist. Während die Absorption bei 480 nm einsetzt, beginnt die Fluoreszenz-Emission bei einer ca. 40 nm größeren Wellenlänge. Bei der Wellenlänge des anregenden Laserlichts (488 nm) liegt die Absorptionsrate bei knapp 60% der maximalen Intensität. Aufgewogen wird dieser Nachteil damit, dass in diesem Bereich praktisch keine Emission auftritt, so dass der effiziente Einsatz eines Kantenfilters ermöglicht wird.

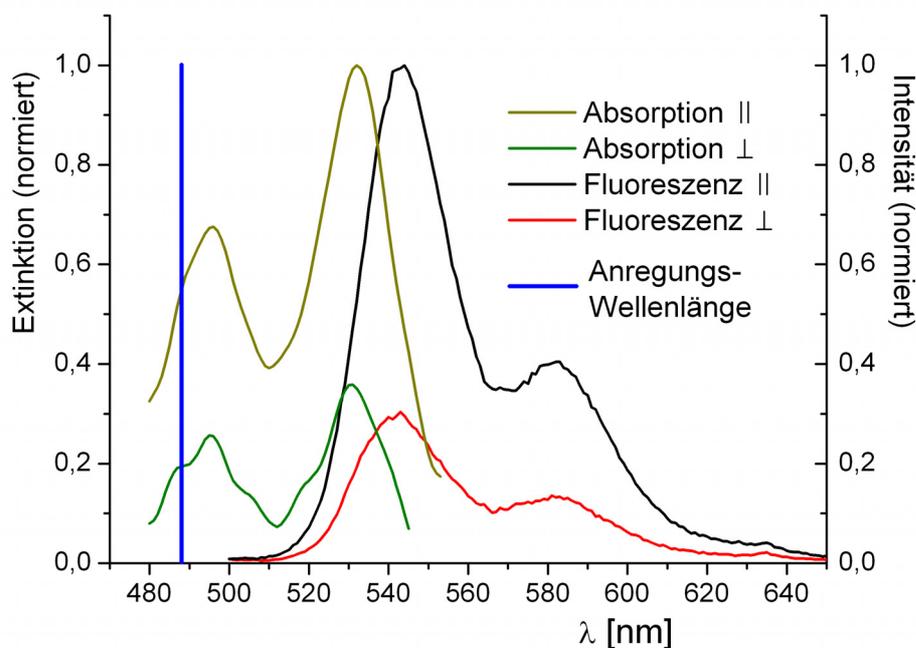


Abb. 4.6: Absorptions- und Fluoreszenz-Emissions-Spektren von BTBP in 5CB. Für die Absorption ist die normierte Extinktion, für die Emission ist die normierte Fluoreszenz-Intensität dargestellt. Verwendet wurden in beiden Fällen parallel geriebene EHC-Zellen mit 6 μm Schichtdicke.

Die dichroitischen Verhältnisse der Absorption D_A und der Emission D_E sind definiert als

$$D_A = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \quad D_E = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}. \quad (4.6)$$

Dabei werden mit ε der Extinktionskoeffizient und mit I die Fluoreszenzintensität bezeichnet, jeweils bezogen auf den Fall, dass die Polarisationssebene des Lichts entweder parallel oder senkrecht zum Direktor orientiert ist. Für ca. 0,01 Gew. % BTBP in 5CB ergibt sich durch Integration des Fluoreszenz-Signals ein dichroitisches Verhältnis der Emission von 3,2. Das entsprechende Verhältnis für die Absorption bei der Anregungswellenlänge liegt mit 2,9 etwas darunter. Eine analoge Messung wurde auch für eine Mischung aus BTBP und dem glasartig erstarrenden Flüssigkristall ASY10 (siehe Kap. 5.4.2) durchgeführt. In diesem System liegt das dichroitische Verhältnis der Emission mit 2,2 erheblich unter dem Wert der 5CB/BTBP Mischung. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass ASY10 bei 46 °C aus der nematischen Phase glasartig erstarrt und demzufolge der Ordnungsgrad niedrigerer ist als im Fall von 5CB. Die Konsequenzen der dichroitischen Verhältnisse für FCPM-Aufnahmen werden am Ende des nächsten Kapitels illustriert.

5 Ergebnisse

5.1 Fokal-konische Strukturen

In flüssigkristallinen Systemen, denen eine Schichtstruktur zugrunde liegt, bilden sich in Abhängigkeit von den Randbedingungen besondere Defektstrukturen aus. Zu den wichtigsten Beispielen dafür gehören die so genannten *oily-streaks* und die fokal-konischen (engl. *focal conic*) Domänen. Während die *oily-streaks* Textur als Netzwerk langer Bänder erscheint, sind für fokal-konische Texturen kreisförmige Strukturelemente charakteristisch [8,12,15]. In der aktuellen Forschung werden derartige Strukturen im Zusammenhang mit Nanomotoren diskutiert. Eelkema und Mitarbeiter gelang es, einen lichtgetriebenen molekularen Motor zu konstruieren, mit dem ein Glasstäbchen von einigen Mikrometern Größe zur Rotation gebracht wurde [51].

Entdeckt wurden die fokal-konischen Domänen an smektischen A-Phasen, deren Schichtabstand mit ca. 2 nm um zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist als der Abstand cholesterischer Schichten. Trotz dieser Unterschiede bilden sich in beiden Systemen ähnliche Strukturen aus, die sich formal aus einer konfokalen Überlagerung verschiedener geometrischer Objekte (z. B. Ellipsen und Hyperbeln) ergeben. Stoßen Schichtnormalen aus verschiedenen Richtungen aufeinander, so sind Defekte oft nicht vermeidbar. Gleichzeitig besteht jedoch die Tendenz, die Anzahl und die Ausdehnung von Defektzonen zu minimieren. Der Einfluss der Randbedingungen unter Beibehaltung von konstanten Schichtabständen führt zu einer Verbiegung der Schichten. Das Resultat sind dann häufig topologisch interessante Überstrukturen, mit deren Erforschung Namen wie Friedel, Grandjean und Dupin verbunden sind.

Das hier untersuchte cholesterische System ist in zwei umfangreichen Publikationen von R. Meister et al. vorgestellt worden [52,53]. Der verwendete glasartig erstarrende Flüssigkristall ist ein Seitenketten-Oligomer, das aus einem zyklischen Siloxan als Rückgrat und Cholesteryl- und Phenylbenzoat-Gruppen als mesogene Komponenten besteht. Erstmalig synthetisiert wurde das Oligomer von Kreuzer et al. [54], zur Verfügung gestellt wurde es von der Firma „Consortium für elektrochemische Industrie“ (LC-Silicone 4745, Wacker-Chemie).

Das Phasenverhalten dieser Substanz lautet:

$$\mathbf{g\ 57\ ^\circ C\ Ch\ 171\ ^\circ C\ BP\ 172\ ^\circ C\ Iso}$$

Neben der cholesterischen Phase (Ch) tritt kurz vor dem Klärpunkt auch eine Blue Phase (BP) auf, die für die weiteren Untersuchungen jedoch keine Rolle spielt. Die halbe Ganghöhe des reinen Siloxans beträgt 200 nm, was für die Auflösung des konfokalen Mikroskops zu klein ist. Daher wurde ein chiraler Zusatzstoff verwendet, der ein gegenläufiges Verdrillungsvermögen besitzt und somit zu einer Aufweitung der Helix führt [55]. Bei einer Mischung chiraler Komponenten der jeweiligen Massenanteile x_1 und x_2 und den Verdrillungsvermögen h_1 und h_2 gilt näherungsweise

$$p^{-1} = h_1 x_1 + h_2 x_2. \quad (5.1)$$

Das verwendete chirale Additiv R-1-phenyl-ethan 1,2-diyl-bis [4-(4-pentylcyclohexyl)benzoat] (ZLI-4572) hat nach Messungen von Th. Röder [56] ein Verdrillungsvermögen von $h_2 = 14,1\ \mu\text{m}^{-1}$, während für das Siloxan $h_1 = -2,5\ \mu\text{m}^{-1}$ angenommen wird.

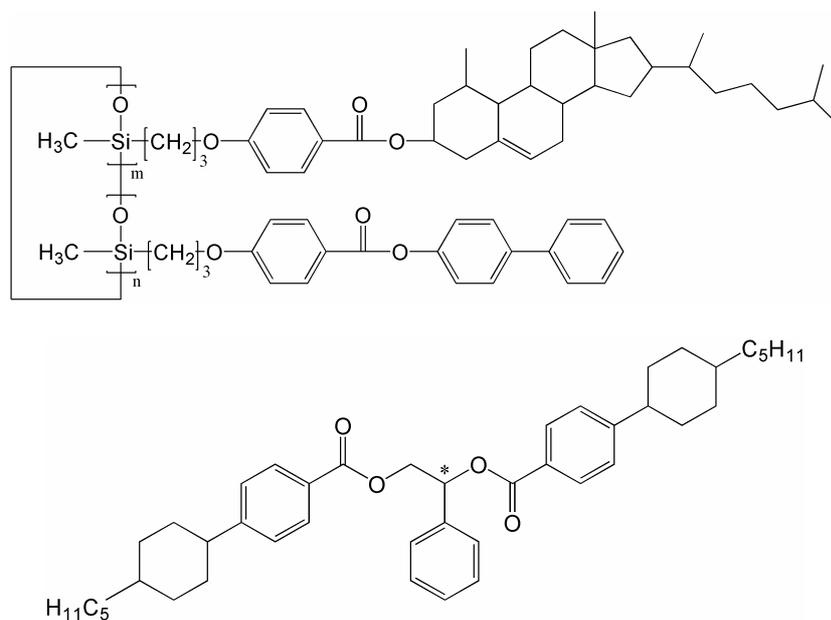


Abb. 5.1: Chemische Strukturen der verwendeten Substanzen.

Oben: Das glasartig erstarrende Siloxan-Oligomer, dessen Ganghöhe und Phasenübergangstemperaturen von der Zusammensetzung ($2 < n+m < 8$) abhängig sind [20,54]. Unten: Das chirale Additiv ZLI-4572 (\equiv R1011) zum Einstellen der Ganghöhe.

Für die Präparation der fokal-konischen Strukturen wurde das von R. Meister et al. beschriebene Verfahren [52] in einigen Punkten modifiziert. Um eine gut mikroskopierbare Ganghöhe von ca. $1,3\ \mu\text{m}$ zu erhalten, muss die Helixganghöhe durch Zugabe von ZLI-4572 gemäß Gleichung (5.1) aufgeweitet werden. Weiterhin erfordert die FCPM-Technik eine Dotierung der Probe mit ca. 0,01 Gew.% Fluoreszenzfarbstoff

eine Dotierung der Probe mit ca. 0,01 Gew.% Fluoreszenzfarbstoff (BTBP). Ein wichtiger Unterschied besteht in der Beschichtung des Glassubstrats. Da für die FCPM-Aufnahmen durch ein Deckgläschen mikroskopiert wird (siehe Kap. 4.1.2), müssen auch an der Glasseite fokalkonische Domänen induziert werden. Dies geschieht, indem im Unterschied zur Methode in [52] keine planare, sondern eine homöotrope Randanbindung (mit DMOAP) auf dem Deckgläschen erzeugt wird. Die flüssigkristalline Mischung wird dann im zähflüssigen Zustand in einer ungefähr 10 μm dicken Schicht aufgerakelt und bei ca. 140 $^{\circ}\text{C}$ zwei Stunden lang getempert. Danach wird der Ofen ausgeschaltet, so dass die Probe langsam auf Raumtemperatur abkühlen kann. Die auf diese Art im Glaszustand eingefrorenen Proben zeigen spiralförmige Defektstrukturen sowohl auf der freien Oberfläche als auch auf der Glasseite.

Als kurzer Einstieg in die Thematik soll zunächst die Defektopologie diskutiert werden, die durch planare Verankerung an der Glassubstratseite resultiert. Die beste Methode zur Untersuchung derartiger Strukturen stellen rasterkraftmikroskopische Verfahren dar [52,57]. Wie die AFM-Aufnahme (Abb. 5.2) bei genauerer Betrachtung zeigt, besteht eine fokalkonische Domäne aus Doppelspiralen, die sich in gleichsinniger Rotation um das Zentrum winden. Der Drehsinn der Spiralen ist dabei abhängig vom Vorzeichen der cholesterischen Ganghöhe und damit von der Art des chiralen Enantiomers. Das Zentrum ist zugleich der Punkt höchster Erhebung, wobei die Steigung mit ca. 1° sehr flach verläuft. Durch mikroskopische Analyse von Mikrotom-Schnitten senkrecht zur Oberfläche konnten Meister et al. auch die genaue Struktur im Innern einer fokalkonischen Domäne aufklären. Es stellte sich heraus, dass die cholesterischen Schichten in Form von Kegeln mit spiralförmiger Feinstruktur angeordnet sind (Abb. 5.2 rechts). Der Übergang zwischen der planar angeordneten Volumenphase und dem eingebetteten Schraubenkegel verläuft dabei ohne Auftreten einer Singularität. In den meisten Fällen ist der Kegelrand nicht linear, sondern besitzt eine negative, d. h. hyperbolische Krümmung [52].

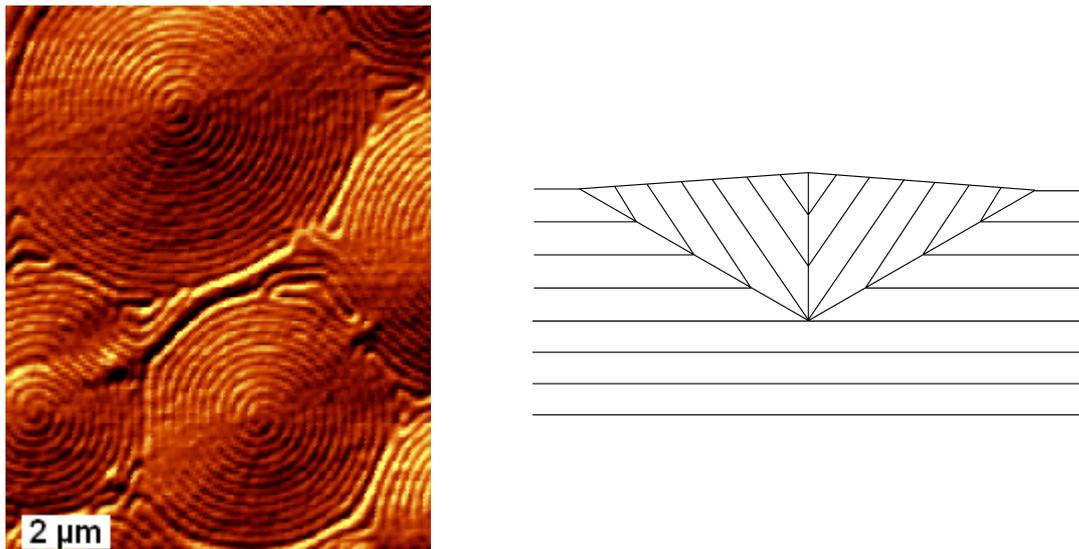


Abb. 5.2: Fokal-konische Domänen an der freien Oberfläche. Links: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Adhäsion im *Pulsed-Force* Modus (Aufnahme: Th. Röder). Rechts: Vereinfachtes Modell für die Anordnung der cholesterischen Schichten im Querschnitt einer Erhebung (nach [52]).

Fokal-konische Domänen an der Glasseite unterscheiden sich notwendigerweise von dem bisher beschriebenen Modell, weil ein Ausweichen in den freien Raum nicht möglich ist. Sie werden in der Literatur auch als polygonale Textur bezeichnet, da im Fernfeld-Mikroskop unregelmäßige Vielecke zu sehen sind. Derartige Strukturen entstehen z. B. spontan in Zellen, die mit MBBA und Kanada-Balsam gefüllt sind. Durch Fokussierung auf Deckgläschen-Niveau (Oberseite) und Objektträger-Niveau (Unterseite) können auch mit einem einfachen Lichtmikroskop ohne Polarisationskontrast spiralförmige Defektstrukturen sichtbar gemacht werden (Kap. 7 in [11]).

Da fokal-konische Domänen in der Literatur bereits umfassend behandelt wurden, sollen im Rahmen dieses Unterkapitels vor allem die Stärken und Schwächen der FCPM-Methode analysiert werden. Ein wichtiger Vorzug dieses Verfahrens gegenüber der konventionellen Lichtmikroskopie ist die Möglichkeit, Querschnittsbilder entlang jeder Raumrichtung einer dreidimensionalen Probe aufzunehmen. Dies wird in Abbildung 5.3 illustriert, in der ein mit FCPM erzeugter Querschnitt durch das Zentrum einer fokal-konischen Domäne wiedergegeben ist. Wie in Kapitel 4.1 dargelegt, ist das axiale Auflösungsvermögen der konfokalen Mikroskopie etwa um den Faktor 3 geringer als das transversale. Außerdem machen sich mit zunehmender Rastertiefe optische Verzerrungen infolge der Doppelbrechung der mesogenen Probe verstärkt bemerkbar. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich die cholesterischen Schichten bis in eine Tiefe von ca. 5 µm gut erkennen. In dieser wie auch in allen anderen angefertigten Querschnittsaufnahmen fokal-

konischer Domänen wird das Modell von Y. Bouligand [11] bestätigt. Die cholesterischen Schichten richten sich an der Grenzfläche zum homöotrop orientierenden Glassubstrat zunächst senkrecht aus. Mit steigender Tiefe krümmen sich die Schichten nach außen, so dass in der Mitte ein Kegel entsteht. Im Modell von Bouligand reichen diese Kegel bis zur gegenüber liegenden Seite, was zu einer symmetrischen Anordnung der Kegelstrukturen führt. Die genaue Direktororientierung innerhalb der Kegel kann auch mit der FCPM-Methode nicht aufgeklärt werden, da praktisch keine Strukturmerkmale zu erkennen sind. Die cholesterischen Schichten scheinen sich jedoch in den Kegeln nicht in derselben Ausrichtung wie in der Umgebung fortzusetzen.

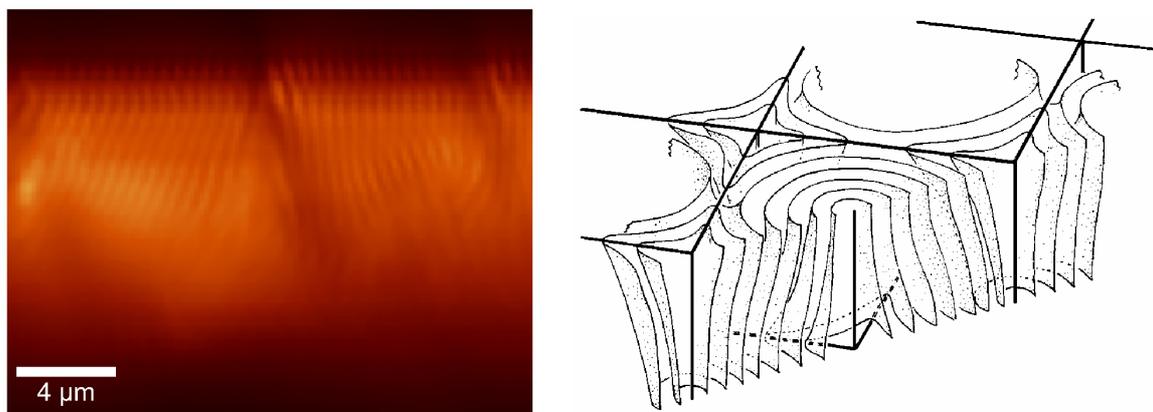


Abb. 5.3: Links: FCPM-Tiefenaufnahme durch das Zentrum einer fokal-konischen Domäne an der Glasseite. Rechts: Modell nach Y. Bouligand [11].

Die FCPM-Methode ist eine noch recht junge Mikroskopie-Variante. Daher soll hier die Gelegenheit genutzt werden, um die Konsequenzen einer Variation der Polarisator/Analysator (P/A) Ausrichtung zu illustrieren. Die AFM-Aufnahme in Abb. 5.2 zeigt die nahezu kreisförmige Struktur der cholesterischen Schichten, welche einer radialen Richtung der Helixachsen entspricht. Daher wird im FCPM-Bild bei paralleler P/A Ausrichtung eine kreisförmige Struktur mit zwei hellen und zwei dunklen Bereichen erwartet. Bei gekreuzter Anordnung ergeben die Intensitätsberechnungen gemäß Abschnitt 4.1.1, dass insgesamt vier hell/dunkel Segmente auftreten sollten. Wie Abbildung 5.4 zeigt, werden diese Erwartungen durch das Experiment gut bestätigt. Der Vergleich dieser Bilder belegt außerdem, dass bei gekreuzter P/A Ausrichtung in wesentlich größeren Bereichen Details der Helixstruktur zu erkennen sind als bei paralleler Ausrichtung. Dies hängt damit zusammen, dass bei gekreuzten Polarisatoren die maximale Intensität ungefähr ein Viertel von der bei paralleler Ausrichtung beträgt (siehe Abb. 5.5). Daher ist der Kontrast zwi-

schen den hellen und dunklen Bereichen geringer, was eine bessere Auflösung der dunklen Bereiche ermöglicht.

Ein weiterer Gesichtspunkt ergibt sich daraus, dass die dichroitischen Verhältnisse der Absorption und Emission bei etwa 3 liegen (Kap. 4.2). Dadurch resultiert auch bei senkrechter Ausrichtung von Übergangsdipolmoment des Farbstoffs und Polarisationssebene des einfallenden Lichts eine endliche Fluoreszenzintensität. Da die beiden Anordnungen in Abbildung 4.2 a) und b) eine geringfügig unterschiedliche Fluoreszenzintensität aufweisen, können auch in den dunklen Bereichen einer FCPM-Aufnahme helikale Strukturen sichtbar gemacht werden.

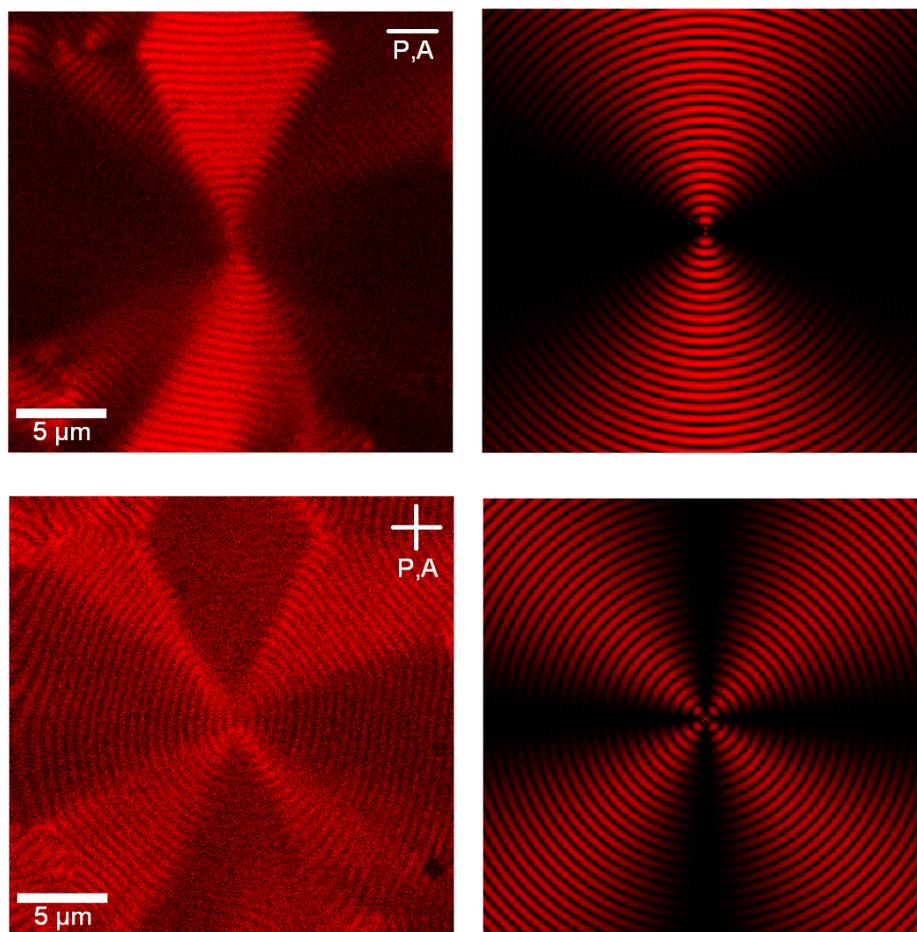


Abb. 5.4: Vergleich von FCPM-Aufnahmen einer großen fokal-konischen Struktur mit simulierten Bildern. Oben: Parallele Ausrichtung von Analysator und Polarisator. Unten: Gekreuzte Ausrichtung. Links sind die FCPM-Bilder und rechts daneben die entsprechenden Simulationen abgebildet. Die Farbabstufung der beiden oberen Bilder ist anders skaliert als die der beiden unteren, da die maximale Helligkeit bei gekreuzten Polarisatoren nur 24,4% der Helligkeit bei parallelen Polarisatoren beträgt.

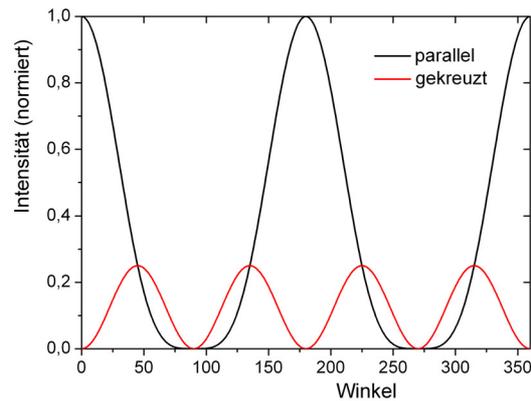


Abb. 5.5: Relative FCPM-Intensität einer kreisförmigen Direktoranordnung bei paralleler und gekreuzter Anordnung der Polarisatoren. Der Winkel wird zwischen dem Polarisator und der Direktorposition gemessen.

5.2 Nematischer Flüssigkristall in Mikrokavitäten

In diesem und dem nächsten Kapitel werden die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Der thematische Hintergrund besteht in einer Verknüpfung der Forschungsgebiete Photonische Kristalle (makroporöses Silizium) und moderne Mikroskopie (FCPM). Von der theoretischen Seite wird die Direktorfeldanalyse unterstützt durch Simulationsrechnungen auf Basis der Q-Tensor Methode.

5.2.1 Einführung in die Thematik

Wie die Zahl der Publikationen belegt, stellen Flüssigkristalle in Mikrokavitäten eines der interessantesten Anwendungsgebiete der Kontinuumstheorie (Kap. 2.1.4) dar. Historisch gesehen lassen sich bei der Untersuchung zylindrischer Poren zwei Phasen intensiver Forschungsaktivitäten unterscheiden:

Zunächst wurde Anfang der 1970er Jahre das Modell des *escaped*-radialen Direktorfelds aufgestellt und theoretisch wie experimentell eingehend analysiert [58,59]. Untersucht wurden damals in erster Linie Glaskapillaren mit Radien von 20 - 200 μm , die z. B. mit Hexadecyltrimethyl-Ammoniumbromid zur homöotropen Verankerung des Flüssigkristalls beschichtet wurden [60]. Als optisches Verfahren diente die klassische Polarisationsmikroskopie, mit der vor allem bei größeren Kapillarradien eine Fokussierung verschiedener Schichten des Direktorfelds möglich ist. Die Auflösungsgrenze beschränkt dieses Verfahren jedoch auf Porenradien oberhalb von etwa 2 μm . Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben aus makroporösem Silizium ist eine direkte Anwendung mikroskopi-

scher Verfahren nicht möglich, da Silizium im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent ist.

Die zweite Phase begann knapp zwanzig Jahre später, als vor allem dank der Entwicklungen in der ^2H -NMR Spektroskopie die elastische Konstante k_{24} und die Verankerungsenergie in den Blickwinkel der Forschung rückten [61,62]. Da dieses Verfahren prinzipiell auch für Silizium-Poren geeignet ist, soll es im Folgenden kurz vorgestellt werden (nach [10] und [62]).

Deuterium-NMR Messungen an Flüssigkristallen sind eine effektive Methode, um die Orientierungs-Verteilung des nematischen Direktors zu ermitteln. Das Flüssigkristall-Molekül muss dazu an definierten Stellen deuteriert sein, so dass ein magnetisches Moment auftritt. In den meisten Fällen wird der Flüssigkristall 5CB verwendet, wobei die zweifache Deuterierung in α - oder β -Position erfolgen kann. Die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten (eq) entlang der C-D Bindung mit dem nuklearen Quadrupol-Moment (eQ) führt zu einer inhomogenen Verschiebung der Zeeman-Energieniveaus. Dies hat zur Folge, dass das NMR-Signal in zwei Linien mit dem Frequenzabstand $\Delta\nu$ aufgespalten wird

$$\Delta\nu = \pm \frac{\Delta\nu_b}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1). \quad (5.2)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen dem lokalen nematischen Direktor und dem Magnetfeld. Die Quadrupol-Aufspaltung der nematischen Volumen-Phase (engl. *bulk*) wird mit $\Delta\nu_b$ bezeichnet und lässt sich berechnen über

$$\Delta\nu_b = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{h} S \quad (5.3)$$

mit $e^2 q Q/h$ als Quadrupol-Kopplungskonstante und S als ortsabhängigen skalaren Ordnungsparameter.

Im allgemeinen Fall einer dreidimensionalen Direktororientierung ist kein eindeutiger Schluss von der gemessenen Quadrupol-Aufspaltung $\Delta\nu$ auf den Direktor möglich. Der Grund liegt darin, dass mit Hilfe der ^2H -NMR Messungen a) nur der Polwinkel zum Magnetfeld und nicht der Azimutwinkel und b) nur eine integrale Verteilung erhalten werden. Doch selbst im Spezialfall einer stetigen radialen Direktorverteilung in einer zylindrischen Pore sind keine eindeutigen Schlüsse möglich. Wie die grafische Darstellung von $\theta(\Delta\nu)$ in Abb. 5.6 zeigt, ist der Winkel θ streng genommen keine reine Funktion der Quadrupol-Aufspaltung, sondern weist im Bereich von $0 < \Delta\nu < 0,5$ eine Mehrdeutigkeit auf. Die Auswertung der ^2H -NMR Messungen geschieht daher derart, dass Spektren von analytisch

berechneten oder simulierten Direktorfeldern nach Gleichung (5.2) berechnet und mit den gemessenen Spektren verglichen werden. Bei zylindrischen Poren besteht eine wichtige Kontrolle darin, den Winkel zwischen Porenlängsachse und Magnetfeld von 0° auf üblicherweise 90° zu verändern. Diese Orientierung zeigt in den meisten Fällen ein komplizierteres und damit eindeutiger zu identifizierendes Spektrum. Ein weiteres Problem der NMR-Methode besteht in der Schwierigkeit, exakte Daten über den skalaren Orientierungsgrad S zu erhalten. Vor allem im Bereich von Defektkernen kann S erheblich variieren, wird aber im Allgemeinen näherungsweise als konstant angenommen [62].

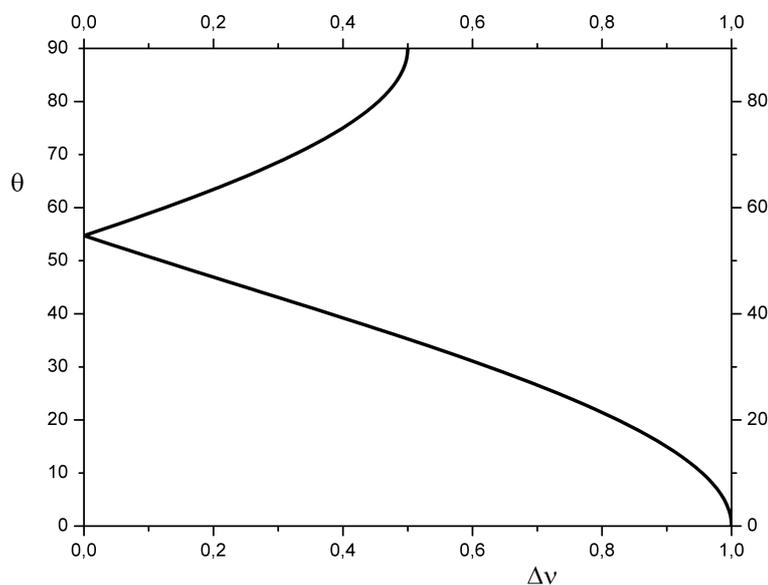


Abb. 5.6: Abhängigkeit des Winkels θ zwischen Magnetfeld und Direktor von der normierten Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu$.

Vor ca. 15 Jahren haben Gregory P. Crawford und Mitarbeiter eine Serie theoretischer und experimenteller Studien an Polycarbonat-Filmen (*Nuclepore*-Membranen) durchgeführt [61,62,63]. Untersucht wurden zylindrische Poren mit kleinen Radien von $0,05$ bis $0,5 \mu\text{m}$, um den Einfluss des Magnetfelds so gering wie möglich zu halten. Eines der zentralen Ergebnisse beruhte darauf, einen Parameter σ

$$\sigma = \frac{RW_0}{K} + \frac{k_{24}}{K} - 1 \quad (5.4)$$

einzuführen und dessen Abhängigkeit vom Porenradius zu messen. Das weitere Verfahren besteht in einer möglichst genauen Anpassung von analytisch berechneten Spektren an die NMR-Messungen, die an verschiedenen Porenradien R durchgeführt wurden. Der Anpassungsparameter σ wurde dann in Abhängigkeit von R aufgetragen, so dass der y-Achsenabschnitt zu k_{24} und die Steigung zur Verankerungsenergie W_0 führten. Für 5CB in

Polycarbonat-Filmen wurde Letztere zu $W_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2$ bestimmt, während k_{24} in der Größenordnung der mittleren elastischen Konstante K liegt [62].

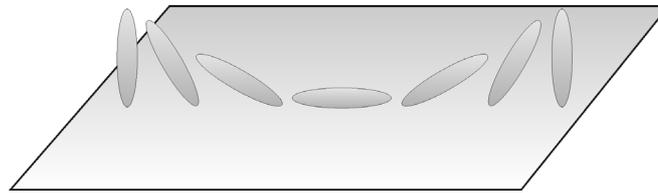


Abb. 5.7: Grafische Veranschaulichung der *saddle-splay* Deformation (nach [64]).

Die exakte experimentelle Bestimmung der k_{24} -Konstante bleibt bis heute eine Herausforderung. Da die *saddle-splay* Deformation nur bei endlicher Verankerungsenergie eine Rolle spielt, müsste zunächst die Randanbindung der Flüssigkristallmoleküle geklärt werden. Ein derartiges Projekt würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so dass in den hier vorgestellten Simulationen ausschließlich starke Verankerung angenommen wurde. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt der Beitrag des *splay-bend*-Terms. Dieser mit dem Koeffizienten k_{13} beschriebene Energieterm ist von V. M. Pergamenschik in einer Reihe von Veröffentlichungen eingehend untersucht worden [65,66]. Experimentelle Studien deuten daraufhin, dass k_{13} deutlich kleiner als die übrigen elastischen Konstanten ist und im Unterschied zu diesen auch ein negatives Vorzeichen annehmen kann [67].

5.2.2 Präparation der invertierten Poren

Die optische Untersuchung von Direktorfeldern in Poren ist bei nicht-transparenten Trägermaterialien wie Silizium auf direktem Wege nicht möglich. Die hier angewandte Methode umgeht dieses Problem, indem die Poren zunächst mit glasartig erstarrendem Polymer gefüllt und anschließend vom umgebenden Silizium befreit werden. Auf diese Art werden Stäbchen mit der Struktur der abgeformten Poren erhalten, die dann auf konventionelle Art untersucht werden können. Als nematischer glasartig erstarrender Flüssigkristall wurde das Polymer ASY 10 verwendet, das von Prof. Picken (TU Delft) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

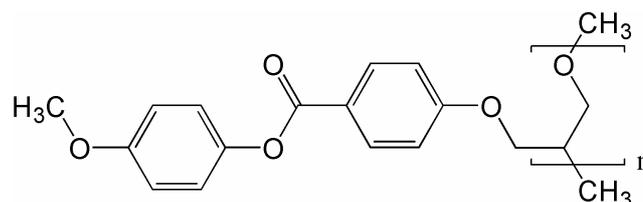


Abb. 5.8: Strukturformel von ASY10. Das Phenylbenzoat-Mesogen ist über einen sehr kurzen Spacer mit dem Poly(ether)-Grundgerüst verknüpft.

ASY10 gehört zur Gruppe der nematischen Seitenkettenpolymere mit *end-on* Verknüpfung und zeigt folgendes Phasenverhalten.

g 46 °C N 137 °C Iso

Für die FCPM-Aufnahmen muss der Flüssigkristall zunächst mit einer geringen Menge (ca. 0,01 Gew. %) des Fluoreszenzfarbstoffs BTBP (siehe Kap. 4.1.1) versetzt werden. Der weitere Arbeitsgang erfolgt dann wie in Abbildung 5.9 skizziert. Der geätzte Silizium-Wafer (siehe Kap. 2.2.1) wird zunächst im Plasmareiniger gereinigt und mit einer stark verdünnten Lösung des gewünschten oberflächenaktiven Silans versetzt (a). Durch Beschichten mit MAP (N-methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan) kann eine planare Verankerung ohne Vorzugsrichtung induziert werden. Da aber topologisch interessante Direktorfelder in erster Linie bei homöotroper Verankerung entstehen, wurde fast ausschließlich DMOAP (N,N-dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyl-trimethoxysilylchlorid) verwendet. Nach mehrfachem Spülen mit destilliertem Wasser wird die Probe dann im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird sie mit der ASY10/BTBP Mischung bedeckt, welche bei reduziertem Druck bis zur möglichst niedrig-viskosen Schmelze erhitzt wird (b). Zur vollständigen Füllung der Poren reicht ein Druck von ca. 50 mbar aus, weil Kapillarkräfte das Substrat in die Poren ziehen (c). Eine kritische Frage ist die Dauer und die Temperatur des Temperns. Die besten Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn zunächst für ca. 24 Stunden bei 140 °C und anschließend noch mal 1-2 Stunden bei ca. 80 °C getempert wurde. Die Defektdichte war danach gering genug, um ausreichend Stäbchen mit größeren ungestörten Bereichen zu erhalten.

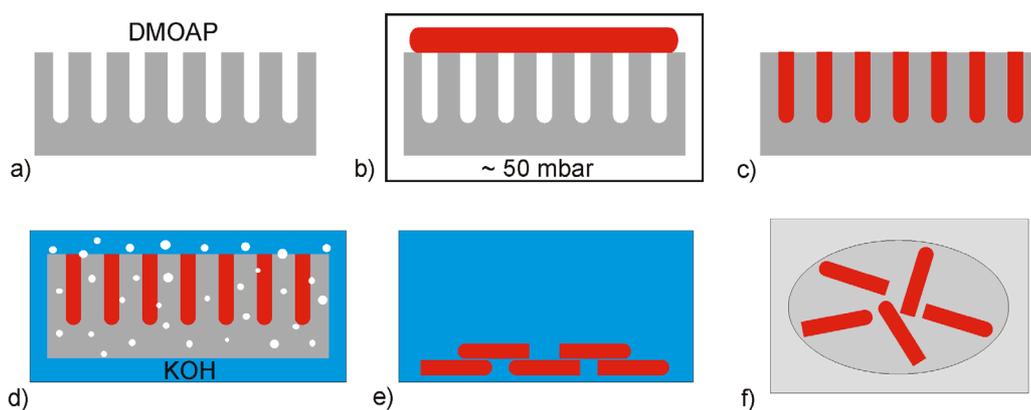


Abb. 5.9: Schematischer Arbeitsgang für die Präparation der abgeformten Poren aus glasartig erstarrtem Flüssigkristall. Für die Einzelheiten siehe Text.

Nach Abkühlen der Probe wird die Si-Matrix durch Ätzen mit ca. 10 %iger KOH-Lösung entfernt (d), so dass die ASY10-Stäbchen freigesetzt werden. Diese können jedoch noch nicht direkt untersucht werden, da das überschüssige KOH durch seine doppelbrechenden

Eigenschaften die Aufnahmen stören würde. Die KOH-Lösung muss daher mit einer Glasfritte der Porosität 2 gefiltert werden, um eine wässrige Suspension der Stäbchen zu erhalten (e). Einige Tropfen davon werden dann auf ein Deckgläschen aufgebracht und getrocknet (f). Je nach Erfolg der vorangegangenen Arbeitsschritte weist dieses Präparat eine unterschiedlich hohe Dichte an Stäbchen auf, die natürlich statistisch verteilt in alle Richtungen orientiert sind. Leider kann der Rastertisch des WiTec-Mikroskops nicht gedreht werden. Daher besitzen einige der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Stäbchen eine Orientierung, die etwas von der wünschenswerten horizontalen oder vertikalen Richtung abweicht.

Bis auf einige Modifikationen entspricht der vorgestellte Arbeitsgang dem in der Dissertation von Th. Röder beschriebenen Verfahren [57]. Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird in dieser Arbeit belegt, dass die Poren vollständig gefüllt werden und keine Hohlzylinder entstehen. Ein weiteres Problem könnte darin bestehen, dass durch die Mikroskopie der Stäbchen in getrocknetem Zustand optische Artefakte entstehen. Wie Th. Röder nachwies, spielt der Brechungsindexkontrast Luft-Polymer jedoch nur eine vernachlässigbare Rolle.

5.2.3 Nematischer Flüssigkristall in unmodulierten Poren

Trotz großer Fortschritte vor allem auf dem Gebiet der numerischen Simulationen sind die exakte Struktur und die Stabilität von Direktorfeldern in zylindrischen Poren bis heute nicht vollständig geklärt. Insbesondere die exakte Beschreibung von Defektstrukturen stellt die Theoretiker vor Herausforderungen [68,69]. Die grundlegende Problemstellung ist jedoch seit über 30 Jahren bekannt und wird in Abbildung 5.10 a) veranschaulicht. Bei homöotrop verankerten nematischen Flüssigkristallen in Zylinderporen ist eine einfache planar radiale Direktororientierung mit einer stark zunehmenden Energie in Richtung Porenmitte verbunden.

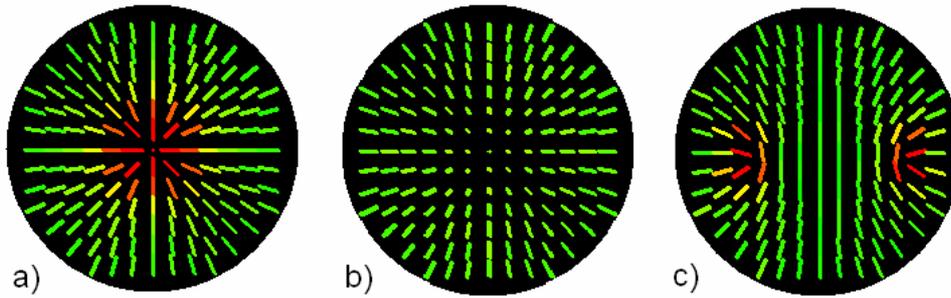


Abb. 5.10: Porenquerschnitte der wichtigsten Direktorfeld-Varianten bei homöotroper Verankerung eines nematischen Flüssigkristalls. Die Färbung erfolgt nach dem Betrag der tensoriellen Energie. a) planar-radiale Struktur (PR), b) *escaped*-radiale Struktur (ER), c) planar-polare Struktur mit Liniendefekten (PPLD).

In planarer Orientierung kann die +1 Disklinationslinie zwar in zwei +1/2 Linien umgewandelt werden (Abb. 5.10 c), die durch den Rand vorgegebene topologische Ladung bleibt jedoch erhalten. Nur durch eine „Flucht in die dritte Dimension“ kann die Singularität aufgehoben werden. Das resultierende *escaped*-radiale Direktorfeld ist durch eine teilweise Transformation von *splay*-Energie in *bend*-Energie gekennzeichnet, so dass eine Direktorverteilung mit gewisser Analogie zur Hybridzelle (Abb. 3.6) entsteht. In Glaskapillaren kann die *escaped*-radiale Struktur durch einfache Lichtmikroskopie direkt beobachtet werden. Weil ein Ausweichen der Singularität in beide Richtungen gleich wahrscheinlich ist, treten in der Praxis überwiegend Direktorfelder mit Punktdefekten auf (*escaped-radial with point defects*, ERPD). Diese Strukturen sind jedoch metastabil und demzufolge theoretisch schwer zu analysieren, da eine Anziehung ungleichnamiger und eine Abstoßung gleichnamiger topologischer Ladungen stattfindet und sich Punktdefekte entgegengesetzter Ladung auslöschen können.

Eine exakte mathematische Behandlung elementarer Direktorfelder in nematischen Zylinderporen erfolgte bereits vor 15 Jahren. Die allgemeine Form der analytischen Lösungen bezieht sowohl die *saddle-splay* Deformation und die schwache Verankerung als auch den Fall $k_{11} \neq k_{33}$ mit ein. Der mathematische Ausdruck für die Gleichgewichtsverteilung des ER-Direktorfelds ist von Crawford et al. hergeleitet und von Burylov vereinfacht worden [62,70]. Wird mit θ der Winkel des Direktors zur Porenlängsachse, mit r die radiale Position und mit R der Porenradius bezeichnet, lautet die implizite Formel für die Gleichgewichtsverteilung $\theta(r)$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{\sigma+1}{\sigma-1} \frac{\Delta-1}{\Delta+1}} \exp\left(\sqrt{\kappa-1} \arctan \frac{\sqrt{\kappa-1}(\Delta-\sigma)}{\Delta\sigma+\kappa-1}\right) \quad (5.5)$$

Dabei ist σ der dimensionslose Parameter nach Gleichung (5.4). Außerdem gilt $\Delta = \sqrt{1 + \kappa \tan^2 \theta(r)}$ mit $\kappa = k_{33}/k_{11}$ und $0 \leq \theta(\mathbf{r}) \leq \pi/2$. Für die Spezialfälle sei auf die Literatur [70] verwiesen. In Abbildung 5.11 sind die drei elementaren Formen nematischer Direktorfelder in zylindrischen Poren und ihre ^2H -NMR Spektren wiedergegeben. Aus der Diskussion in Kapitel 5.2.1 und insbesondere Abbildung 5.6 wird deutlich, dass die planare Direktorverteilung eine halbe, die axiale Direktorverteilung die volle Aufspaltung Δv_b des NMR-Signals zur Folge hat. Bedingt durch den größeren Volumenanteil am Porenrand besteht das Signal eines ER-Direktorfelds vorwiegend aus den planaren Direktor-Komponenten mit halber Aufspaltung.

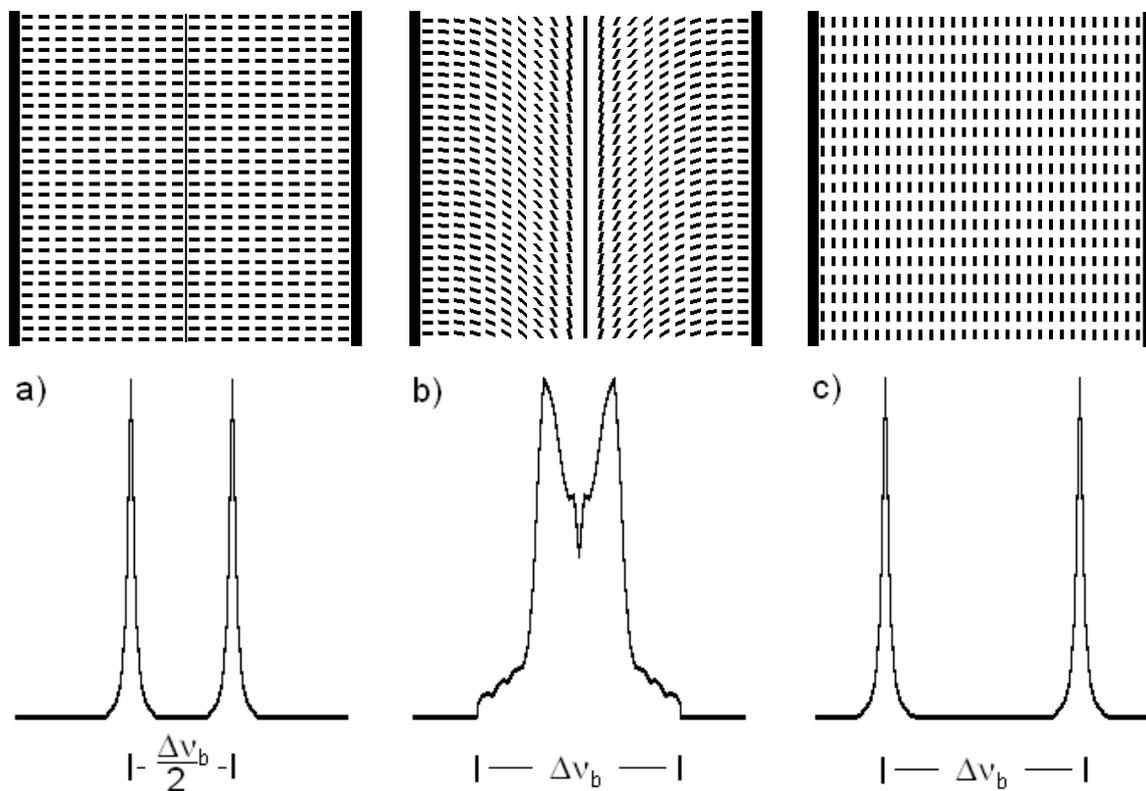


Abb. 5.11: Die drei Basistypen nematischer Direktorfelder in unmodulierten Poren und die entsprechenden ^2H -NMR Spektren. a) planare Struktur mit Disklinationslinie in der Mitte, b) *escaped*-radiales Direktorfeld, das nach Gleichung (5.5) mit $k_{33}/k_{11} = 1,5$ berechnet wurde, c) axiales Direktorfeld bei planarer Verankerung.

Wie aus dem Vergleich mit den theoretischen NMR-Spektren deutlich wird, weist das gemessene Spektrum (Abb. 5.12 a) prinzipiell eine ER-Direktorverteilung auf. Der Unterschied zu Abbildung 5.11 b) besteht jedoch in der Gewichtung der axialen und planaren Anteile. Das gemessene Spektrum wird dominiert von den axialen Direktororientierungen mit kompletter Aufspaltung des NMR-Signals, während der planare Anteil deutlich zurücktritt. Dies wird verständlich, wenn die Umstände der NMR-Messungen betrachtet

werden. Diese werden unter starken Magnetfeldern durchgeführt, so dass bei positiver magnetischer Anisotropie über die Gleichungen (2.8) und (3.23) eine parallele Ausrichtung der Moleküle mit dem Magnetfeld induziert wird. Entscheidendes Kriterium ist die magnetische Kohärenzlänge, die wie folgt abgeschätzt werden kann

$$\xi_m = \sqrt{\frac{\mu_0 K}{\Delta\chi}} \frac{1}{B}. \quad (5.6)$$

Die Berechnung von K geschieht hier, indem über die an der Geometrie des Problems beteiligten elastischen Konstanten gemittelt wird. Mit den Daten aus [62] wird für ein Magnetfeld von 14 T eine magnetische Kohärenzlänge von ca. $0,6 \mu\text{m}$ erhalten, was deutlich kleiner ist als der Porenradius von etwas über einem Mikrometer. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.12 b) und c) ein simuliertes Direktorfeld unter 14 T und das entsprechende ^2H -NMR Spektrum wiedergegeben. Es ist klar zu erkennen, dass der prinzipielle Verlauf wesentlich besser mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt als das Spektrum in Abbildung 5.11 b). Eine eindeutige Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da durch das starke Magnetfeld z. B. eine Abweichung des Verankerungswinkels von 90° hervorgerufen werden könnte.

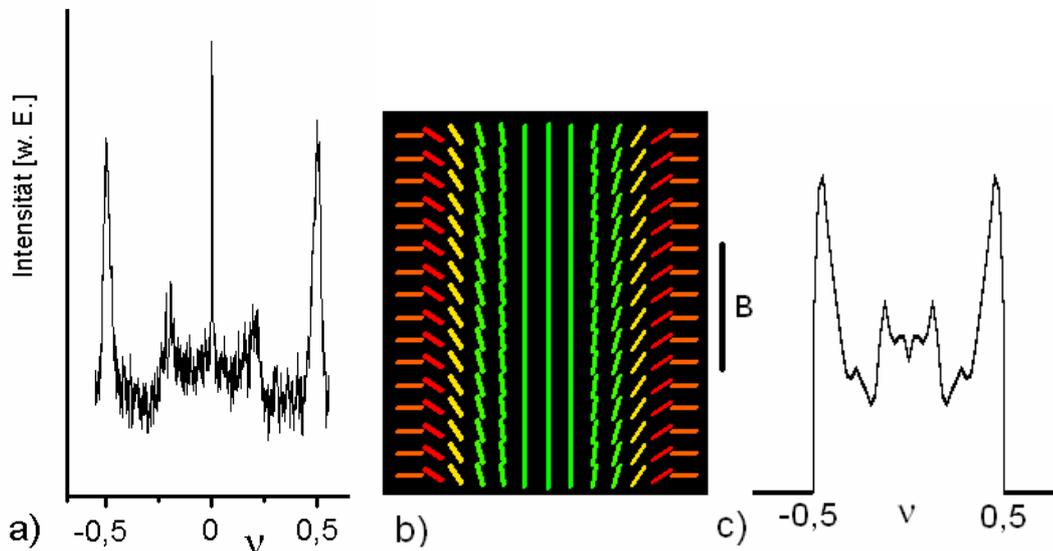


Abb. 5.12: a) Gemessenes Deuterium-NMR Spektrum von homöotrop verankertem 5CB in unmodulierten Si-Poren mit einem Durchmesser von $2,1 \mu\text{m}$ (Messung von G. Mertens). Das scharfe Signal in der Mitte des Spektrums ist auch von anderen Autoren beobachtet worden und wird einem Artefakt des NMR-Geräts zugeschrieben [71]. b) Simuliertes Direktorfeld (Einkonstanten-Näherung) unter dem Einfluss eines axialen Magnetfeldes von 14 T. c) Das daraus berechnete ^2H -NMR Spektrum mit normierter Frequenz.

Als zweites System wurde ASY10 in unmodulierten Poren mit einem Durchmesser von ca. $1,7 \mu\text{m}$ untersucht. Präpariert wurden die Stäbchen entsprechend dem in Kapitel 5.2.2

beschriebenen Verfahren. Die anschließende Untersuchung per FCPM erfolgte mit parallelem Polarisator und Analysator. Im Unterschied zu den von Th. Röder in seiner Dissertation vorgestellten Ergebnissen konnte eine deutlich reduzierte Defektdichte nachgewiesen werden, was auf die erheblich längere Temperzeit von 24 statt 2 Stunden zurückzuführen ist [57]. Wie Abb. 5.13 zeigt, treten unter diesen Umständen defektfreie Zonen von mehreren Mikrometern Länge auf.

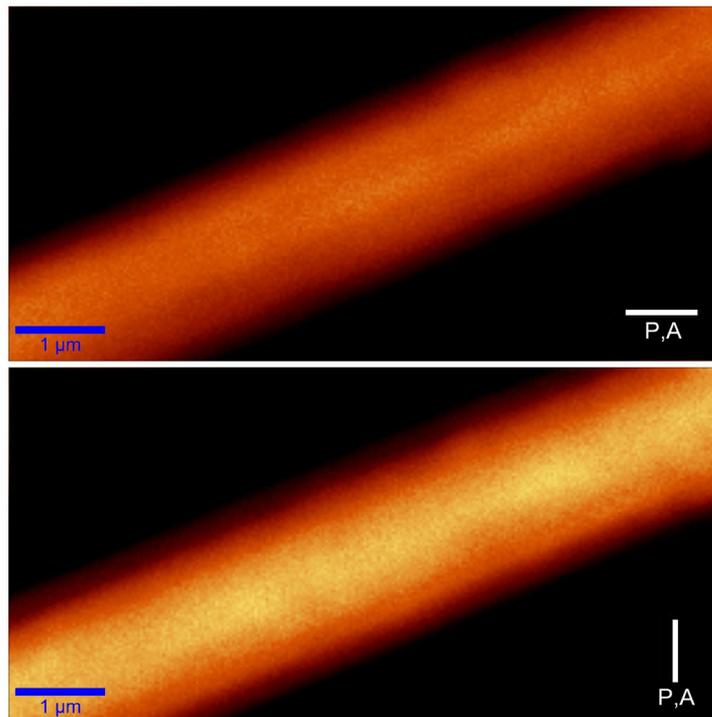


Abb. 5.13: FCPM-Aufnahmen eines nematischen Stäbchens aus ASY10. Es wurde jeweils der identische Ausschnitt desselben Stäbchens bei gleicher Farbskalierung, aber unterschiedlicher Ausrichtung des Polarisators/Analysators ausgewählt.

Insgesamt wurden ca. 15 nematische Stäbchen untersucht, die ausnahmslos das in Abb. 5.13 erkennbare Muster aufwiesen. Die Fluoreszenzintensität ist bei einer Polarisation senkrecht zur Porenlängsachse deutlich höher als bei der um 90° gedrehten Ausrichtung. Dieses Messergebnis ist nur mit einer planaren Ausrichtung der Moleküle in Einklang zu bringen. Um die Direktorfelder den damit möglichen Kategorien planar radial und planar polar (Abb. 5.10) zuzuordnen, wurden Tiefenaufnahmen quer zu Porenlängsachse durchgeführt. Die erhaltenen Bilder wiesen jedoch keine aussagekräftige Strukturierung auf, was damit begründet werden kann, dass der verwendete Flüssigkristall ASY10 für derartige Messungen wenig geeignet ist. Bei einer Temperatur von 50°C , also knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur, ist die experimentell ermittelte optische Anisotropie mit $\Delta n = 0,218$ [72] zu hoch, um Details in den Direktorkonfiguration aufzulösen. Analoge Experi-

mente mit einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall von niedrigerer optischer Anisotropie könnten helfen, die genaue Direktor-Konfiguration quer zur Porenachse aufzuklären.

Die experimentellen Ergebnisse an zwei unterschiedlichen nematischen Systemen in unmodulierten Poren in makroporösem Silizium lassen demnach wie folgt zusammenfassen:

- ^2H -NMR Spektren an α -deutertem 5CB unter dem Einfluss starker Magnetfelder deuten auf ein ER-Direktorfeld hin.
- FCPM-Aufnahmen an dem glasartig erstarrenden Seitenketten-Polymer ASY10 liefern starke Indizien für eine planare Direktorausrichtung.

Um diese experimentellen Beobachtungen in den theoretischen Kontext einzufügen, sollen zunächst die Ergebnisse der Theoretiker in Fragen der relativen Stabilität der einzelnen Direktorfeld-Typen vorgestellt werden.

Von den drei möglichen Klassen in Abbildung 5.10 weist die planar-radiale Konfiguration die einfachste theoretische Beschreibung auf. Die ausschließlich vorkommende *splay*-Energie skaliert logarithmisch mit dem Porendurchmesser [12]

$$F_{PR} = \pi k_{11} \ln\left(\frac{R}{r_K}\right) + F_K. \quad (5.7)$$

Dabei wird die Energie auf eine Einheitslänge des Zylinders bezogen, r_K ist der Kernradius der Liniendisklination und F_K ist die konstante Energie des Kerns. Theoretische Modelle postulieren die Existenz dieser Konfiguration nur für sehr kleine Porenradien ($R < 0,1 \mu\text{m}$), sehr große Verhältnisse k_{33}/k_{11} oder für Temperaturen nahe dem nematisch-isotropen Phasenübergang [12,67,69]. Da diese Bedingungen in den hier untersuchten Systemen nicht erfüllt sind, kommen im Prinzip nur die planar-polare und die *escaped*-radiale Struktur in Betracht. Die relative Stabilität der beiden Strukturen ist umfassend in mehreren Publikationen untersucht worden, wobei eine Reihe von Einflussgrößen diskutiert wurde [67,69,70,73-76].

1. Der Porenradius R
2. Die relative Stärke von Verbiegung und Spreizung k_{33}/k_{11}
3. Das Verhältnis der *saddle-splay*-Konstante zur mittleren elastischen Konstante k_{24}/K
4. Die Verankerungsstärke W_0
5. Elektrische und magnetische Felder
6. Die relative Temperatur T/T_{NI}

Unter Berücksichtigung der Faktoren 1, 3 und 4 ergeben sich folgende Ausdrücke für der Freie Energie der PP- und ER-Strukturen [62]

$$F_{PP} = \pi K \left[-\ln(2\gamma\xi) + \frac{1-\gamma}{\xi} \right] \quad F_{ER} = \pi K \left[3 - \frac{k_{24}}{K} - \frac{1}{\sigma} \right] \quad (5.8)$$

mit $\gamma = \sqrt{\xi^2 + 1} - \xi$ und $\xi = 2K/W_0 R$ sowie der dimensionslosen Kenngröße σ nach Gleichung (5.4). Wie aus diesen Gleichungen und ihren grafischen Darstellungen in Abbildung 5.14 hervorgeht, begünstigen ein großer Porenradius, eine hohe Verankerungsenergie und ein großes k_{24}/K Verhältnis die Ausbildung einer ER-Konfiguration.

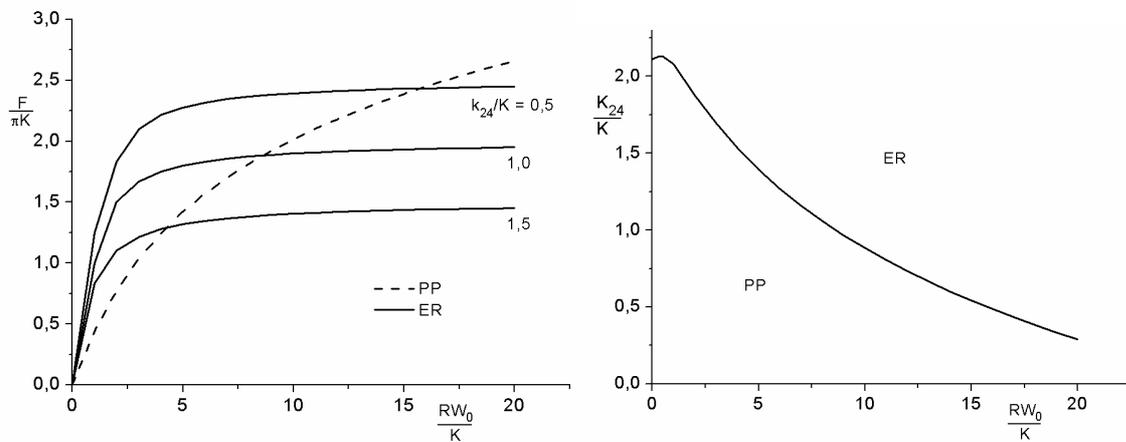


Abb. 5.14: Relative Stabilität der planar-polaren und der *escaped*-radialen Struktur, berechnet nach Gleichung (5.7) [62].

Die Energie der *escaped*-radialen Struktur in Abhängigkeit von $\kappa = k_{33}/k_{11}$ ist bereits von P. E. Cladis und M. Kleman sowie von R. B. Meyer hergeleitet worden [59,77]. Es ergibt sich

$$F = \pi k_{11} \left(2 + \frac{\arcsin \sqrt{1 - \kappa^{-1}}}{\sqrt{\kappa^{-1} - \kappa^{-2}}} \right). \quad (5.9)$$

Wie Abbildung 5.15 zeigt, ist nur für relativ hohe Werte von κ die PR-Konfiguration stabiler als die ER-Struktur. Obwohl der κ -Wert des Übergangs ER \leftrightarrow PR mit großer Unsicherheit behaftet ist, besteht unter Experimentatoren und Theoretikern Einigkeit darüber, dass für momomere calamitische Flüssigkristalle die ER-Struktur stabiler ist. Nur für spezielle Polymere wird das Auftreten einer +1 Disklinationslinie erwartet, die jedoch, wie weiter unten erläutert, in +1/2 Ringdefekte übergeht. Seitenkettenpolymere wie das hier verwendete ASY10 besitzen elastische Konstanten in der Größenordnung ihrer Monomere [78] und sollten daher ebenfalls keine stabile PR-Struktur aufweisen.

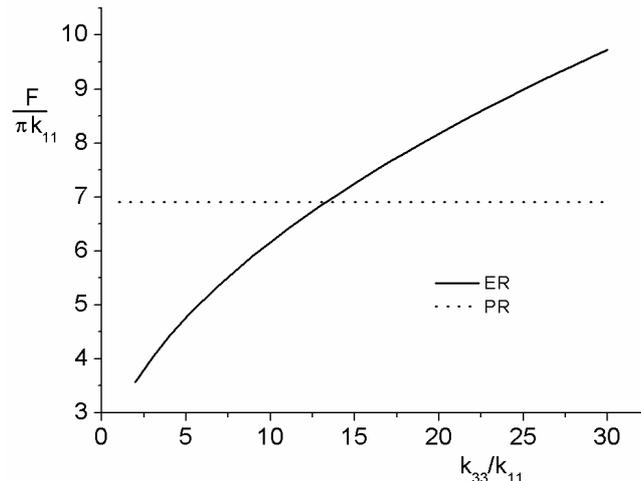


Abb. 5.15: Vergleich der Energien von *escaped*-radialer und planar-radialer Direktorkonfiguration in Abhängigkeit von $\kappa = k_{33}/k_{11}$ nach Gl. (5.7) und (5.9). Für die planar-radiale Struktur wird ein Verhältnis von Porenradius zu Defektradius von 1000 angenommen (nach [12]).

Im Fall schwacher Verankerung führt die Berücksichtigung von $k_{11} \neq k_{33}$ zu komplexen mathematischen Ausdrücken. Die von Burylov berechneten Stabilitätsdiagramme [70] lassen aber eine klare Tendenz erkennen: Mit steigendem κ wird die Konfigurationsabfolge PP - ER - PR durchlaufen. Dies entspricht zunächst der Erwartung, da in der planar-radialen Struktur ausschließlich Spreizung auftritt, während die ER-Struktur mit einer Umwandlung von *splay*-Energie in *bend*-Energie verbunden ist.

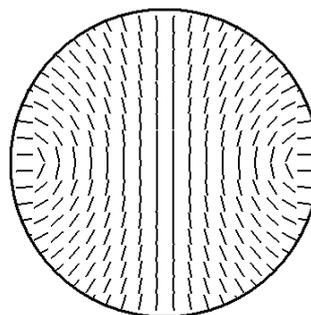


Abb. 5.16: Mathematisch erzeugte PP-Struktur mit $+1/2$ Defektlinien am Porenrand.

Die Einstufung der planar-polaren Konfiguration ist unter Berücksichtigung neuer Forschungsergebnisse allerdings mit Skepsis zu betrachten. Die mathematischen Berechnungen gehen von Defektlinien am Porenrand aus (Abb. 5.16). Aktuelle Studien, hauptsächlich basierend auf Computer-Simulationen, deuten jedoch auf Modifikationen der grundlegenden Direktorfelder hin [67-69,73,76]:

- In der planar-polaren Konfiguration stoßen sich die beiden $+1/2$ Defektlinien voneinander ab. Gleichzeitig werden sie aber auch vom Rand abgestoßen, so dass sich ein Gleichgewichtsabstand ausbildet.
- Die für die Praxis relevante ER-Struktur mit Punktdefekten ist instabil. Numerische Simulationen weisen einen Übergang der $+1$ -Singularität in $+1/2$ Ringdefekte nach. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 2.1.3 angeführten Überlegungen.

Eigene Simulationen auf Basis der Q-Tensor Methode mit Porenradien von $2\ \mu\text{m}$ bestätigen den ersten Punkt. Außerdem weisen die Ergebnisse darauf hin, dass mit steigendem k_{33}/k_{11} Verhältnis die planar-polare Konfiguration an Stabilität gegenüber der ER-Struktur gewinnt.

Die vorausgegangen Betrachtungen untermauern die große Komplexität des zugrunde liegenden Forschungsgebiets. Es ist daher praktisch unmöglich, eine genauere Übereinstimmung der vorgestellten experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen nachzuweisen. Als Essenz der Überlegungen bleibt festzuhalten, dass die hier untersuchten Porenradien von $0,5$ bis $1\ \mu\text{m}$ eine Mittelstellung zwischen den gut untersuchten größeren und kleineren Radien einnehmen. In der Größenordnung von $0,5\ \mu\text{m}$ wird auch die Stabilitätsgrenze der PP-Struktur angesiedelt [70], so dass eine hohe Sensitivität für die oben diskutierten Einflussgrößen zu erwarten ist. Für photonische Anwendungen ergeben sich damit neue Perspektiven. Durch magnetische oder elektrische Felder entlang der Porenachse könnte bei positiver Anisotropie die PP-Struktur in eine ER-Struktur transformiert werden. Auf diese Weise könnte die Änderung des effektiven Brechungsindex beim Schalten nahe an das Maximum von $\Delta n = n_e - n_o$ herangeführt werden.

5.2.4 Nematischer Flüssigkristall in modulierten Poren

Während nematische Direktorfelder in unmodulierten Zylinderporen intensiv erforscht worden sind, blieben Poren mit einer Modulation des Durchmessers bis vor wenigen Jahren in der wissenschaftlichen Forschung unberücksichtigt. Dies hängt sicherlich mit der bedeutend schwierigeren Fabrikation der entsprechenden Strukturen sowie einer fehlenden Perspektive für eine praktische Anwendung zusammen. Dies änderte sich, als mit dem Aufkommen von Photonischen Kristallen erste Überlegungen zu deren Abstimbarkeit angestellt wurden. Für photonische Anwendungen stand zunächst das Füllen unmodulierter Poren mit Flüssigkristall im Blickpunkt des Interesses [79,80]. Poröses Silizium mit einer Modulation des Porendurchmessers besitzt dagegen eine Bandlücke entlang der Porenachse, die experimentell leichter zugänglich ist. Daher konzentrierten sich die folgenden

Arbeiten auf die Abstimmbarkeit von 3D photonischen Strukturen mit Hilfe von Flüssigkristallen [81,82]. Die Erkenntnisse über nematische Direktorfelder in derartigen modulierten Poren sollen in diesem Abschnitt wiedergegeben werden.

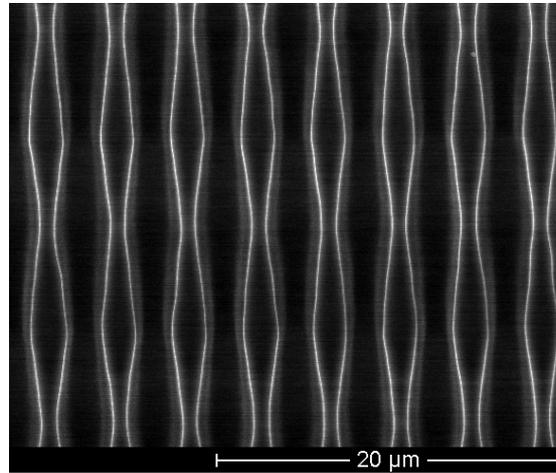


Abb. 5.17: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten 3D Photonischen Kristalls. Die Struktur wurde dazu entlang der Γ -M-Richtung aufgebrochen, so dass der Querschnitt sichtbar ist (Aufnahme von J. Schilling [24]).

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit dem in Abbildung 5.17 wiedergegebenen orthorhombischen Photonischen Kristall durchgeführt. Dessen Poren sind in einem hexagonalen Gitter mit einer Gitterkonstante von 4,2 µm angeordnet. Innerhalb der Modulationslänge von 11 µm variiert der Porendurchmesser sinusförmig zwischen 2,2 und 3,3 Mikrometern.

Die Füllung der Poren für die FCPM-Aufnahmen erfolgte gemäß der in Kapitel 5.2.2 wiedergegebenen Präparationstechnik. Im Fall einer planar-freien Verankerung ergeben sowohl experimentelle Untersuchungen [72] als auch Simulationen ein Direktorfeld, das entlang der Porenachse ausgerichtet ist. Dieses ist zwar für photonische Anwendungen vorteilhaft, aber topologisch weniger interessant. Daher konzentrieren sich die folgenden Ergebnisse auf eine homöotrope Randanbindung, die durch Beschichtung mit DMOAP realisiert wurde.

Um die FCPM-Aufnahmen zu interpretieren, wurden Simulationsrechnungen auf der Basis des allgemeinen Tensorformalismus (Kap. 3.2 und 3.3) durchgeführt. Dazu wurde der Porendurchmesser über eine Modulation ausgemessen und durch ein Polynom 5. Grades approximiert. Das gesamte Simulationsvolumen erstreckte sich über eine Modulationslänge, wobei periodische Randbedingungen in Richtung der Porenachse gewählt wurden. Insgesamt bestand es aus 63 x 63 x 131 Gitterpunkten in kartesischer Anordnung. Die Wahl dieses Simulationsraums mit seinen ca. 500000 Zellen ist auch von

praktischen Überlegungen geleitet worden. Auf diese Art wird über Nacht auf der verwendeten Hardware (2,21 GHz und 2048 MB Hauptspeicher) eine Zyklenzahl von 10000 erreicht. Diese Zahl scheint für die vorliegende Problemstellung ausreichend zu sein, da die zum Vergleich durchgeführten Testdurchläufe mit 20000 Zyklen keine erkennbaren Unterschiede im Direktorfeld erbrachten. Wie Abbildung 5.18 zeigt, sinkt die Energie schon innerhalb der ersten 300 Iterationen auf ca. 5% des Ausgangswerts, während sie gegen Ende der Simulation fast konstant bleibt. So ändert sich die Energie nach 10000 Zyklen nur noch um 0,004% pro Iteration.

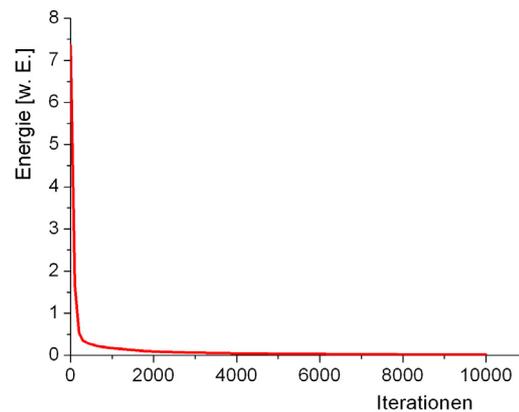


Abb. 5.18: Energieverlauf einer Simulationsrechnung. Berechnet wurde die Energie über Gleichung (2.27).

Vor allem bei der Simulation flüssigkristalliner Polymere besteht ein Problem darin, dass Daten für die elastischen Koeffizienten nicht zur Verfügung stehen. Die grundlegenden Ergebnisse der Studie von Fabre et al. [78] deuten aber darauf hin, dass bei nematischen Seitenketten-Polymeren die elastischen Koeffizienten im Bereich der entsprechenden Monomere liegen. Mit zunehmender Länge des Spacers steigt das Verhältnis von k_{33} zu k_{11} , während der Polymerisationsgrad nur einen geringen Einfluss ausübt. Zieht man den kurzen Spacer von ASY10 in Betracht, so erscheinen die folgenden Abschätzungen gerechtfertigt: $k_{11} = 10$ pN, $k_{22} = 5$ pN, $k_{33} = 20$ pN. Testsimulationen mit Parametern, die im gewissen Rahmen von diesen Werten abwichen, ergaben keine optisch erkennbaren Unterschiede im Direktorfeld.

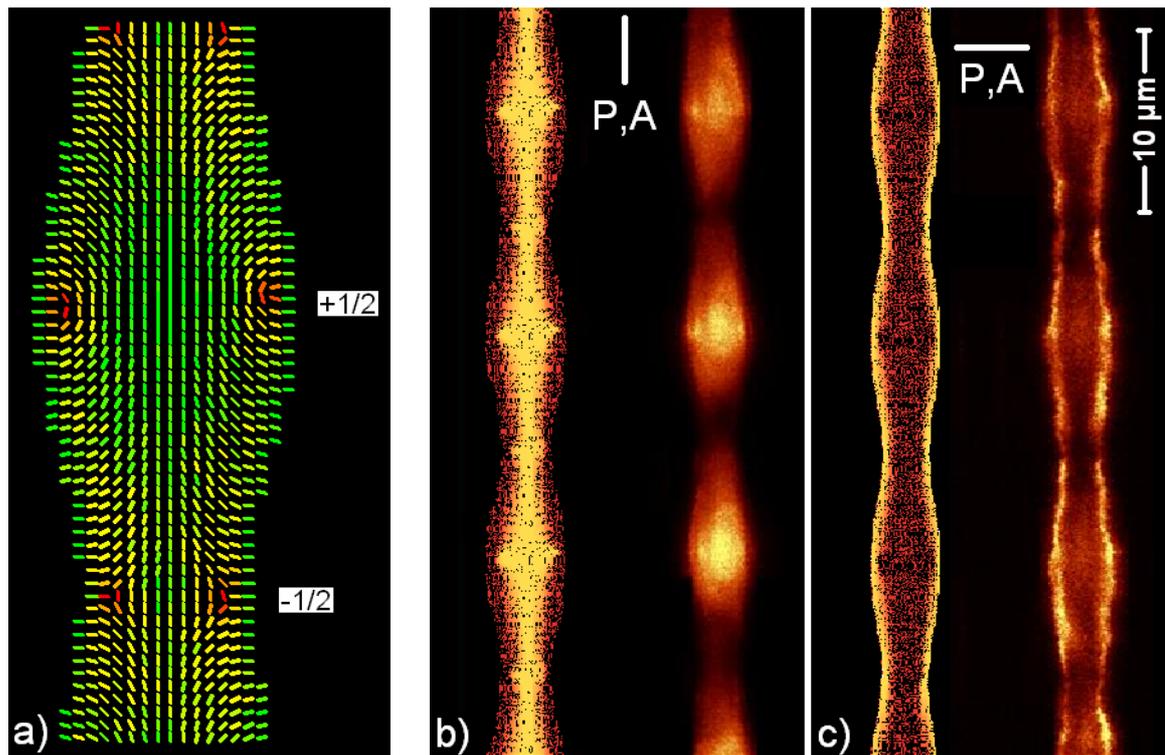


Abb. 5.19: a) Querschnitt durch ein simuliertes Direktorfeld, erstellt auf der Grundlage des allgemeinen Tensorformalismus. b) Berechnetes (links) und gemessenes (rechts) FCPM-Bild bei Polarisation entlang der Porenachse. c) Entsprechende Bilder bei Polarisation senkrecht zur Porenachse.

Aus den numerisch berechneten Direktorfeldern lassen sich auf einfache Weise simulierte FCPM-Bilder erzeugen, die dann mit den gemessenen Aufnahmen verglichen werden können. Dazu wird die Fluoreszenzintensität der Farbstoffmoleküle (Direktoren) in Abhängigkeit von der Polarisatorausrichtung gemäß Gleichung (4.1) berechnet. Ausgehend von der Mitte des Stäbchens werden alle Intensitäten aufsummiert, deren Position sich innerhalb der z -Auflösung des konfokalen Mikroskops (ca. $0,6 \mu\text{m}$) befindet. Die erhaltene relative Intensität kann dann in eine Pixeldichte bzw. Farbintensität transformiert und grafisch dargestellt werden. In Abbildung 5.19 sind das berechnete Direktorfeld sowie die simulierten und gemessenen FCPM-Bilder wiedergegeben. Wie der Vergleich zeigt, ist eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erkennen.

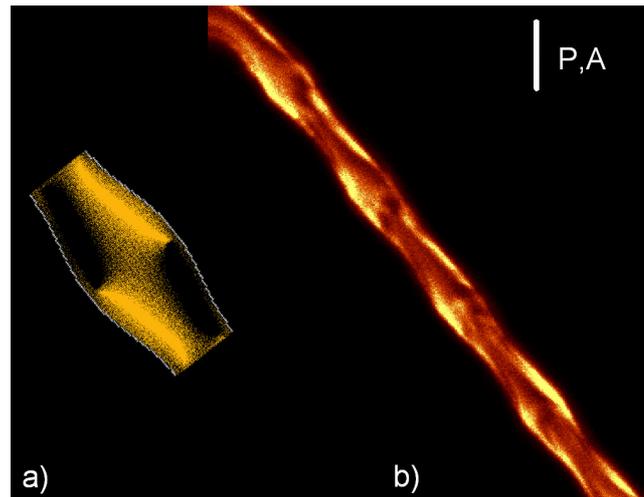


Abb. 5.20: Simuliertes (a) und gemessenes (b) FCPM-Bild eines Stäbchens in näherungsweise diagonaler Orientierung zum Polarisator.

Zur weiteren Bestätigung der per Simulation erzeugten Direktorfelder wurden Stäbchen mikroskopisch untersucht, die einen Winkel von $\alpha \approx 45^\circ$ zwischen der Porenlängsachse und dem elektrischen Feldvektor des anregenden Lichts aufwiesen. Durch Kippen in 45° Richtung werden die Direktoren auf der einen Seite einer *escaped*-radialen Orientierung in Richtung des Polarisators gedreht, während die gegenüberliegenden Direktoren orthogonal ausgerichtet werden. Wie die Simulation in Abbildung 5.20 zeigt, wird ein FCPM-Bild mit alternierender Helligkeitsverteilung erwartet. Der Vergleich mit der real erhaltenen Aufnahme zeigt eine Übereinstimmung, wie sie im Rahmen der Messmethodik zu erwarten ist.

Bei der Präparation der invertierten Poren führten nicht alle Ansätze zu den hier vorgestellten Ergebnissen. So wurden z. B. auch Stäbchen ohne die für eine ER-Struktur charakteristische Helligkeitsverteilung erhalten. Ein Grund wird sicher darin liegen, dass, wie im letzten Abschnitt dargelegt, eine ganze Reihe von Faktoren das resultierende Direktorfeld beeinflusst. Daher könnten selbst geringfügige Variationen im Silizium-Präparat oder der experimentellen Durchführung das Direktorfeld nachhaltig verändern. Bei der Diskussion der unmodulierten Poren wurde hervorgehoben, dass ein zunehmender Porenradius das ER-Direktorfeld begünstigt. Dies konnte an Poren bestätigt werden, deren Durchmesser ungefähr doppelt so groß ist wie der Durchmesser der bisher betrachteten Stäbchen. Die entsprechenden Proben wurden von Emanuel Ossei-Wusu und Stefan Lölkes aus der Arbeitsgruppe von Professor Helmut Föll (Universität Kiel) hergestellt. An diesem System konnte ein hoher Anteil von *escaped*-radialen Direktororientierungen nachgewiesen werden.

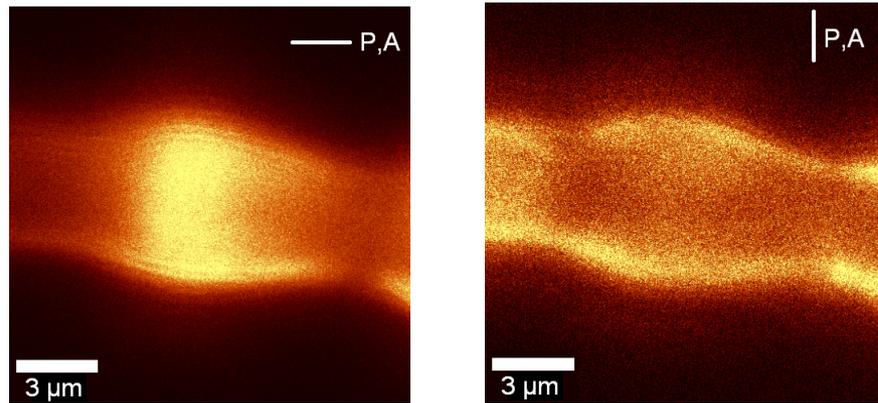


Abb. 5.21: FCPM-Aufnahmen einer invertierten Pore mit einer Modulation des Durchmessers zwischen ca. 4,2 und 6,3 μm .

Zusammengefasst ergibt sich aus den experimentellen und theoretischen Untersuchungen an modulierten Poren, dass durch die Modulation eine alternierende Folge von Defektringen stabilisiert wird. Die $+1/2$ Defektringe treten dabei in den Ausbuchtungen der Poren auf, während die $-1/2$ Ringe in den Taillen der Poren entstehen. Das Auftreten von *escaped*-radialen Orientierungen in entgegengesetzter Ausrichtung ist unmittelbar einsichtig, da durch die Krümmung der Porenoberfläche die jeweilige „Fluchtrichtung“ vorgegeben wird. Dies erinnert an den bereits erwähnten Fall einer ER-Struktur mit Punktdefekten (ERPD). Obwohl seit über 30 Jahren bekannt, ist diese Struktur bis heute nicht komplett verstanden. Ihr Ursprung wird unter anderem auf Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit der Pore zurückgeführt [69]. In erster Näherung kann ein modulierter nematischer Zylinder als Kombination aus einer ERPD-Struktur und periodisch angeordneten nematischen Tröpfchen angesehen werden. Die Tröpfchen weisen zunächst singuläre Punktdefekte auf, die aber instabil sind und gemäß der in Abschnitt 2.1.3 dargelegten Betrachtungen in Defektlinien transformiert werden. Diese Defektlinien werden durch die Modulation stabilisiert, während die klassische ERPD-Struktur in unmodulierten Poren über Anziehung und Auflösung der Defekte in die energetisch günstigere ER-Struktur übergeht.

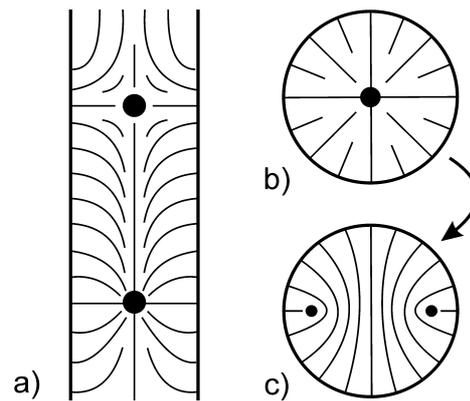


Abb. 5.22: a) *Escaped*-radiales Direktorfeld mit Punktedefekten (ERPD) in zylindrischer Geometrie. b) Radiales und c) axiales Direktorfeld mit Liniendefekten in Tröpfchen mit homöotroper Verankerung.

5.3 Cholesterischer Flüssigkristall in Mikrokavitäten

Im Gegensatz zu nematischen Direktorfeldern in Mikroporen sind die entsprechenden cholesterischen Direktorfelder ein bisher eher vernachlässigtes Forschungsgebiet. Der Grund dafür ist in ihrer erheblich größeren Komplexität zu suchen, die die Anwendung etablierter Verfahren erschwert. So ist im experimentellen Bereich die ^2H -NMR Methode nur auf die einfachsten Direktorfeld-Typen anwendbar, während auf theoretischer Seite die Berechnung analytischer Lösungen auf Basis der Euler-Lagrange Gleichungen zu schwer handhabbaren Ausdrücken führt [83,4]. Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse beschränken sich daher auf das FCPM-Verfahren. Variiert wurden die Modulation der Poren, die Art der Verankerung und die Ganghöhe der Helix. Trotz gewisser Schwierigkeiten bei der Anwendung auf cholesterische Phasen sollen auch Simulationsergebnisse vorgestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

5.3.1 Einleitung

Die ersten experimentellen Arbeiten zum Thema cholesterische Flüssigkristalle in zylindrischer Geometrie datieren fast 30 Jahre zurück, als Cladis, White und Brinkman Defektstrukturen in der Nähe des SmA-N^* Übergangs analysierten [85]. Verwendet wurden homöotrop beschichtete Glaskapillaren mit Durchmessern von 50 bis 400 μm . Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten sich Spiralstrukturen, die auf axial gewundene Defektlinien ähnlich zu denen in Abbildung 5.23 a) zurückgeführt wurden. Glaskapillaren vergleichbarer Größenordnung unter planarer und homöotroper Verankerung sind von

Kitzerow et al. untersucht worden [86]. Da die verwendeten cholesterischen Mischungen im betrachteten Temperaturintervall nicht in der Nähe einer SmA Phase liegen, weichen die beobachteten Direktorfelder deutlich von denen in Referenz [85] ab. Für Ganghöhen in der Größenordnung des Porendurchmessers beispielsweise konnten Kitzerow und Mitarbeiter eine exzentrische *double-twist* Struktur nachweisen, deren λ -Defektlinie sich schraubenartig entlang der Porenachse windet (Abb. 5.23 c).

Gegenstand der Untersuchungen von Ondris-Crawford et al. waren Submikrometer-Poren unter planarer Verankerung. Verwendet wurden in diesem Fall Anopore-Membranen mit Radien von $0,1 \mu\text{m}$, die mit Mischungen aus 5CB und dem chiralen Dotierstoff CB15 (siehe Kap. 5.6) gefüllt wurden. Deuterium-NMR Spektren enthüllten Ganghöhen-induzierte Übergänge von radial verdrillten zu axial verdrillten Strukturen. Für Ganghöhen kleiner als $0,6 \mu\text{m}$ erwiesen sich planar bipolare Strukturen (Abb. 5.23 b) als stabil, während bei Ganghöhen größer als $1,13 \mu\text{m}$ eine axial verdrillte Struktur ähnlich zu Abbildung 5.23 c) auftrat [83].

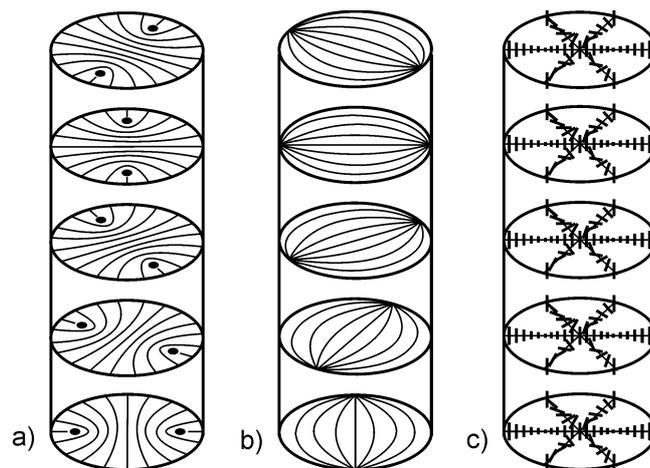


Abb. 5.23: Grundlegende cholesterische Direktorfelder in unmodulierten Poren. a) Axial verdrillte planar polare Struktur (engl. *axially twisted planar polar*, ATPP) bei homöotroper Verankerung. b) Axial verdrillte planar bipolare Struktur (ATPB) bei planarer Verankerung. c) Radial verdrillte axiale Struktur (RTA), auch als *double-twist* (DT) bezeichnet. Im Zentrum der Pore tritt eine λ -Defektlinie auf.

Theoretische Analysen von cholesterischen Phasen in zylindrischer Geometrie beruhen unter anderem auf der Theorie der Homotopie-Gruppen, die die Topologie des Ordnungsparameterraums beschreiben (siehe z. B. [12]). Ein grundlegendes Prinzip zur Erzeugung möglicher Direktorfelder ist die Rotation kreisförmiger 2D-nematischer Strukturen in axialer Richtung, so dass die cholesterische Schichtstruktur zumindest im größten Teil des Zylinders auftritt. Auf diese Art lassen neben den in Abbildung 5.23 a) und b) darstellten

Strukturen eine Reihe weiterer Direktorfeld-Typen erzeugen. Für Details sei auf die Literatur verwiesen ([87] und dortige Referenzen).

Liegt die Ganghöhe des cholesterischen Flüssigkristalls in der Größenordnung des Porendurchmessers oder darunter, können radial verdrillte Direktorfelder auftreten. Der Basistyp dieser Struktur (Abb. 5.23 c) ist rotationssymmetrisch und homogen entlang der Porenachse. Illustrieren lässt sich an dieser idealisierten Struktur die Definition und die Berechnung einer helikalen *twist*-Achse. In der Literatur existieren mehrere Formulierungen (siehe z. B. [88]), von denen hier die Definition eines *twist*-Tensors \mathbf{T} nach A. Kilian wiedergegeben werden soll [89]:

$$T_{\mu\nu} := \frac{\varepsilon_{\mu\kappa\lambda} n_\kappa n_{\lambda,\nu}}{n_\gamma n_\gamma} \quad (5.10)$$

Dabei beziehen sich die griechischen Indizes auf die drei Ortskoordinaten und \mathbf{n} ist das zugrunde liegende Direktorfeld. Über die Lösung der Eigenwertgleichungen

$$T_{\mu\nu} t_\nu^{(i)} = \lambda^{(i)} t_\mu^{(i)} \quad (5.11)$$

lassen sich die Eigenvektoren \mathbf{t} berechnen, die mit den *twist*-Achsen korrespondieren. Die jeweiligen Eigenwerte λ entsprechen der Chiralität in Richtung der *twist*-Achse. Im Fall eines DT-Zylinders ergibt sich, dass am Rand überwiegend eine Verdrillungsrichtung vorherrscht, während in der Mitte des Zylinders zwei *twist*-Achsen auftreten.

Als Fazit dieser Betrachtungen lässt sich festhalten, dass die Forschung an cholesterischen Flüssigkristallen in zylindrischen Hohlräumen bisher noch zu keinen einheitlichen Ergebnissen geführt hat. Die hier zitierten Referenzen lassen den Schluss zu, dass das jeweils ausgebildete Direktorfeld stark von der Art des Flüssigkristalls abhängt. Im Gegensatz zu nematischen Flüssigkristallen sind die verschiedenen Einflussfaktoren (Porenradius, Ganghöhe, elastische Konstanten sowie Art und Stärke der Verankerung) noch nicht systematisch untersucht worden.

5.3.2 Cholesterische Direktorfelder in unmodulierten Poren

Für die im Folgenden vorgestellten FCPM-Aufnahmen wurde der in Abbildung 5.24 wiedergegebene Silizium-Wafer verwendet. Die unmodulierten Poren besitzen eine Länge von 32 μm und einen Durchmesser von 2,5 μm . Als glasartig erstarrender Flüssigkristall diente das in Kapitel 5.1 vorgestellte cholesterische System aus einem oligomeren Siloxan und dem chiralen Dotierstoff ZLI-4572. Eingestellt wurden zwei Ganghöhen, von denen die eine mit 0,7 μm deutlich kleiner als der Porendurchmesser war und die andere mit 2,1 μm in der Größenordnung des Porendurchmessers lag. Die Präparation der invertierten Stäbchen

erfolgte analog zu der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Vorgehensweise, wobei auch hier ausschließlich DMOAP zur homöotropen Verankerung verwendet wurde.

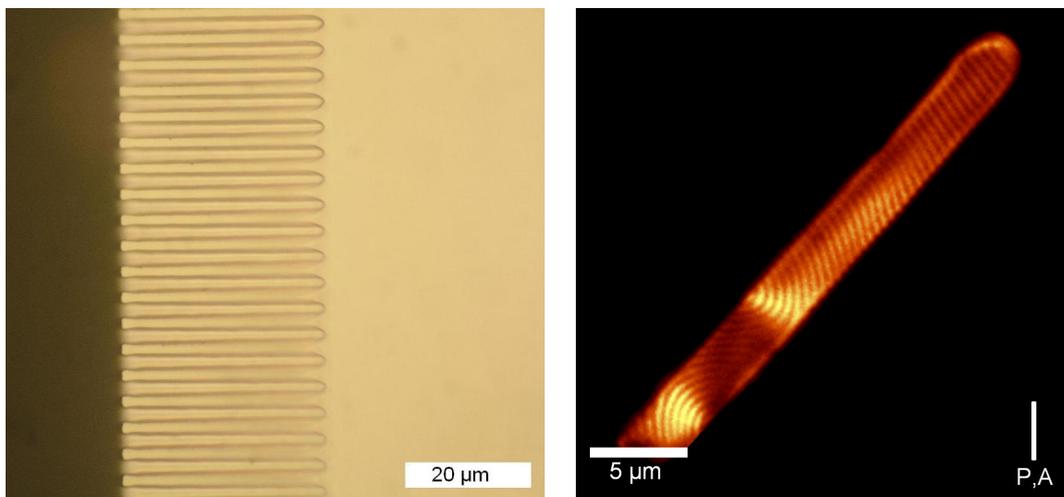


Abb. 5.24: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme des verwendeten Silizium-Wafers mit unmodulierten Poren (Stefan Schweizer). Rechts: FCPM-Aufnahme einer abgeformten Pore. Verwendet wurde eine Siloxan/Verdriller Mischung, die auf eine Ganghöhe von ca. 0,7 μm eingestellt wurde.

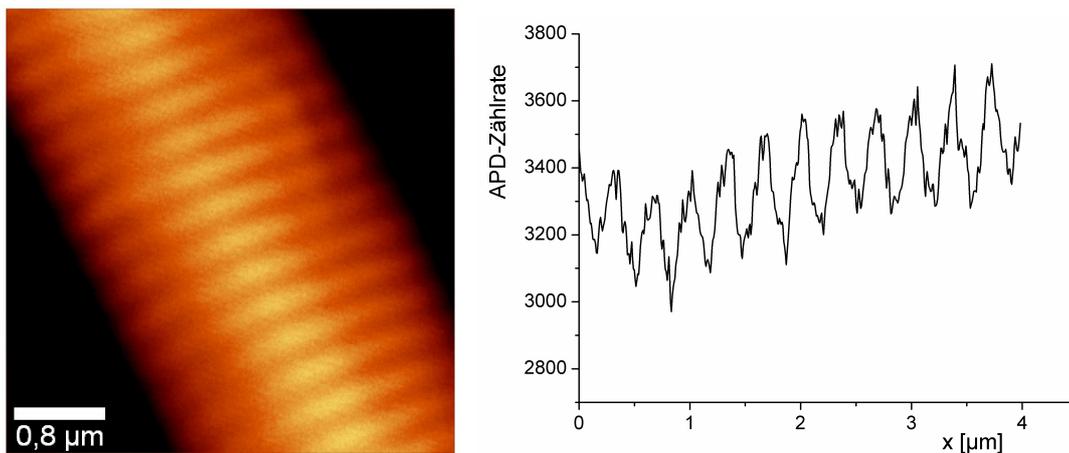


Abb. 5.25: Links: FCPM-Aufnahme einer axialen Helix. Rechts: Variation der Fluoreszenzintensität entlang der Stäbchenmitte, mit der sich eine Helix-Ganghöhe von ca. 0,7 μm ergibt.

Die angefertigten FCPM-Aufnahmen ergeben für den Fall der kleinen Helixganghöhe ein klares Bild: Die große Mehrheit der mikroskopisch untersuchten Stäbchen zeigt eine mehr oder weniger gut ausgeprägte axiale Helixstruktur. Ein Beispiel für die vereinzelt auftretenden Defektstrukturen ist in Abbildung 5.24 rechts zu sehen. Im unteren Teil des Stäbchens befinden sich zwei am Rand lokalisierte Defekte, die zu einer kreisförmigen Deformation der cholesterischen Schichten führen.

Im Gegensatz dazu ist bei einer Ganghöhe in der Größenordnung des Porendurchmessers keine eindeutig bevorzugte Konfiguration zu beobachten. Typische Direktorfelder sind in Abbildung 5.26 wiedergegeben. Statt einer parallel zur Porenachse ausgerichteten Helix treten z. B. gekippte Strukturen auf. Im Grenzfall schreitet die Umorientierung der Helixachse so weit voran, dass diese sich senkrecht zur Porenachse ausrichtet (Abb. 5.26 rechts).

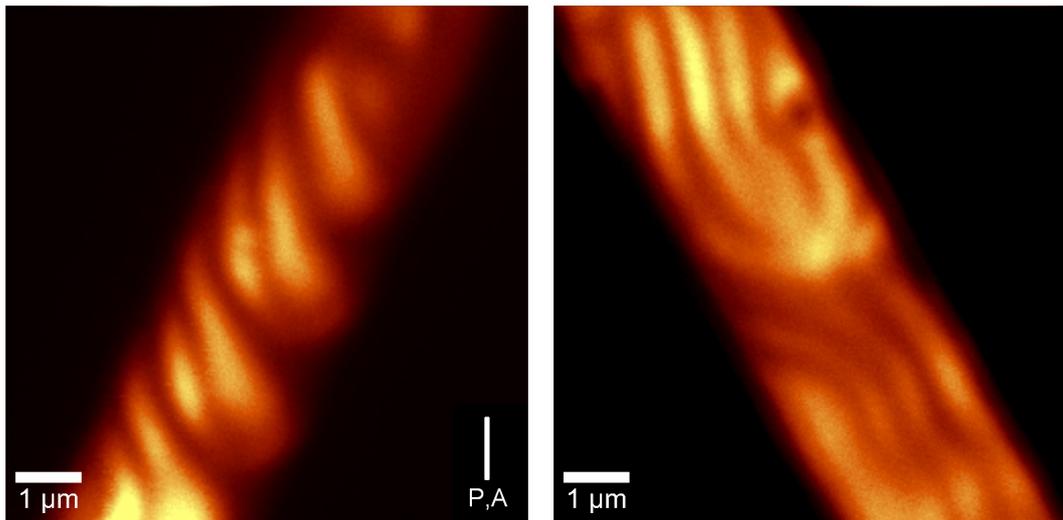


Abb. 5.26: Ausschnitte aus Stäbchen, die durch Füllung der Poren mit einer cholesterischen Mischung der Ganghöhe von $2,1 \mu\text{m}$ hergestellt wurden.

Die genaue Direktorausrichtung senkrecht zur Porenlängsachse konnte bisher nicht zufrieden stellend geklärt werden. Die angefertigten Tiefenaufnahmen erbrachten keine ausreichenden Details, um den Direktorverlauf eindeutig zu determinieren. Zwei Gründe kommen dafür in Betracht: Zum einen verzerrt die Doppelbrechung mit zunehmender Tiefe die FCPM-Aufnahmen, zum anderen könnte das cholesterische Direktorfeld infolge schwächerer Verankerung tatsächlich nahezu defektfrei sein. In Kapitel 5.1 (Abb. 5.3) wurde gezeigt, dass cholesterische Direktorfelder bis in eine Tiefe von ca. $5 \mu\text{m}$ abgebildet werden können. Daher ist die zweite Option wahrscheinlicher, die am Ende des nächsten Abschnitts diskutiert wird. Um endgültige Klarheit zu bekommen, sind allerdings Messungen an einem cholesterischen System mit kleiner optischer Anisotropie nötig.

Aufgrund der hohen Komplexität cholesterischer Direktorfelder und der Vielzahl der Einflussfaktoren stoßen numerische Simulationen auf Basis des allgemeinen Tensorformalismus hier an ihre Grenzen. So konnte die große Neigung des verwendeten cholesterischen Systems zur Ausbildung axialer Helixausrichtungen nicht exakt reproduziert werden, obwohl zahlreiche Simulationsläufe unter Variation der Parameter

durchgeführt wurden. Diese Simulationen führten vor allem bei kleinen Ganghöhen zu Direktorfeldern mit starkem *double-twist* Anteil, wie eine Analyse gemäß der Gleichungen (5.10) und (5.11) ergab. Als Beispiel sind in Abbildung 5.27 Direktorfelder wiedergegeben, die sich in einem $42 \times 42 \times 100$ Zellen umfassenden Gitter nach 20000 Iterationen einstellten. Die elastischen Konstanten wurden mit $k_{11} = 10$ pN, $k_{22} = 5$ pN und $k_{33} = 20$ pN abgeschätzt. Obwohl die Übereinstimmung mit den gemessenen Direktorfeldern nicht besonders gut ist, stimmt zumindest die Tendenz überein. Bei kleinen Ganghöhen zeigen sowohl die FCPM-Messungen als auch die Simulationen eine Neigung zur Ausbildung axialer Helixorientierungen, während bei größeren Ganghöhen eine Umorientierung der Helixachse auftritt.

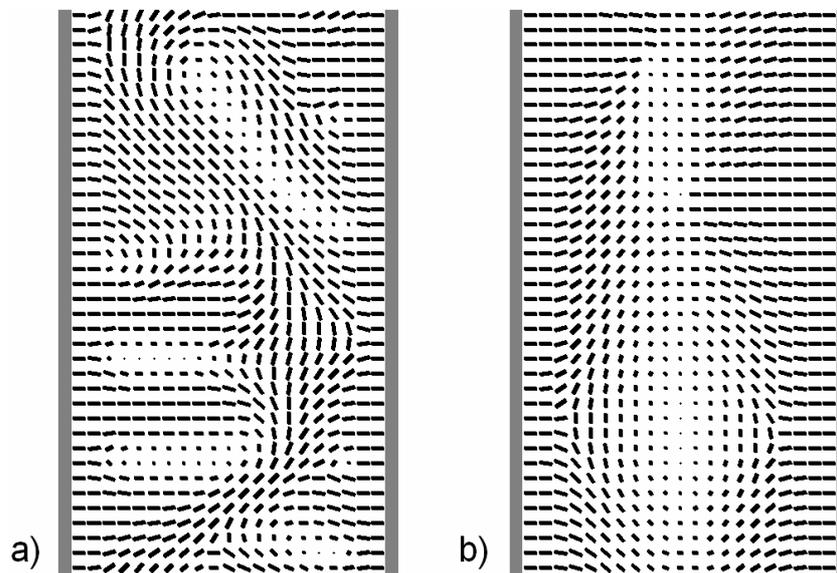


Abb. 5.27: Ausschnitte aus Simulationen von $2,5 \mu\text{m}$ breiten Poren gefüllt mit cholesterischem Flüssigkristall. a) Ganghöhe von $1,0 \mu\text{m}$. b) Ganghöhe von $3,0 \mu\text{m}$. Das gesamte Simulationsvolumen besteht aus $42 \times 42 \times 100$ Zellen. Zu beachten ist, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit nur jeder zweite Direktor eingezeichnet ist.

5.3.3 Cholesterische Direktorfelder in modulierten Poren

Analog zu dem im letzten Kapitel beschriebenen Arbeitsgang wurden auch cholesterische Direktorfelder in modulierten Poren untersucht. Eine REM-Querschnittsaufnahme des verwendeten Si-Wafers ist in Abbildung 5.28 wiedergegeben. Als Besonderheit weist diese Struktur am oberen Rand eine ca. $5 \mu\text{m}$ lange unmodulierte Zone auf, bevor die Variation des Durchmessers einsetzt. Die Modulationslänge beträgt $2,5 \mu\text{m}$, während der Durchmesser sinusförmig zwischen $2,6$ und $3,1 \mu\text{m}$ variiert. Eine Modulationseinheit besitzt also näherungsweise eine kugelförmige Gestalt.

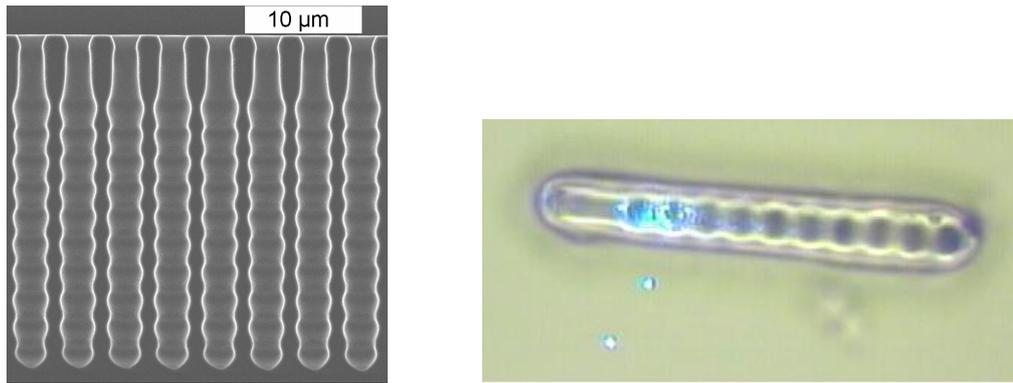


Abb. 5.28: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Si-Wafers. Rechts: Lichtmikroskopisches Bild eines modulierten Stäbchens in 1000facher Vergrößerung. Neben dem blauen Ar⁺ Laserlicht im Stäbchen sind zwei Reflexionspunkte zu erkennen.

Um die Ergebnisse der modulierten Poren mit denen der unmodulierten zu vergleichen, wurden zunächst dieselben cholesterischen Ganghöhen unter homöotroper Verankerung untersucht. Dabei bestätigt sich die im letzten Abschnitt wiedergegebene Tendenz. Ist die Ganghöhe deutlich kleiner als der Porendurchmesser, besteht eine große Tendenz zur Ausbildung einer axialen Helix (vgl. Abb. 5.29 rechts). Ein interessantes Phänomen zeigt sich in Abbildung 5.29 links: Da die Poren zunächst einen ca. 5 µm langen unmodulierten Abschnitt aufweisen, kann in ein und demselben Stäbchen der Einfluss der Modulation veranschaulicht werden. Während der unmodulierte Abschnitt rechts oben eine axiale Helix mit der ursprünglichen Ganghöhe von 0,7 µm aufweist, ist die Helix im Bereich der Modulationen deutlich aufgeweitet. Zudem ist hier die Helixachse teilweise gegenüber Porenachse verkippt. Die genaue Ursache für dieses Phänomen kann nicht ohne weiteres geklärt werden, da Vergleichsmessungen (siehe Abb. 5.29 rechts) nachwiesen, dass defektfreie axiale Helixorientierungen auch in den Modulationen sehr häufig auftreten.

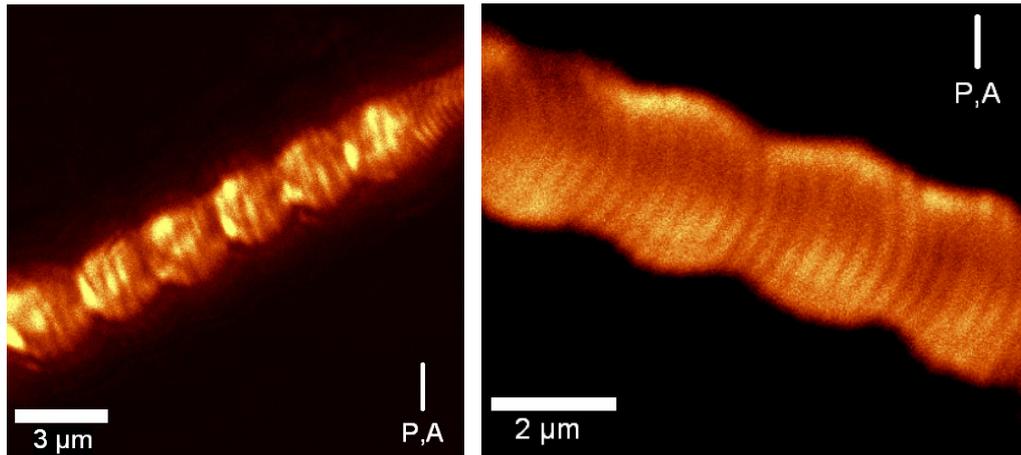


Abb. 5.29: Cholesterische Direktorfelder bei kleiner Ganghöhe ($0,7 \mu\text{m}$) unter homöotroper Verankerung.

In Erweiterung der im letzten Kapitel vorgestellten Messergebnisse sind modulierte Poren auch unter planarer Verankerung untersucht worden. Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche des verwendeten Si-Wafers mit N-methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan (MAP) behandelt. Trotz der unterschiedlichen Randanbindung lassen sich die beobachteten Direktorfelder mit denen der unmodulierten Poren vergleichen. Im Fall $p \approx d$ weisen die in den Abbildungen 5.26 und 5.30 wiedergegebenen FCPM-Aufnahmen eine gewisse Ähnlichkeit auf. Unabhängig von der Modulation lassen sich aus der axialen Lage verkippte sowie dazu senkrechte Helixausrichtungen beobachten.

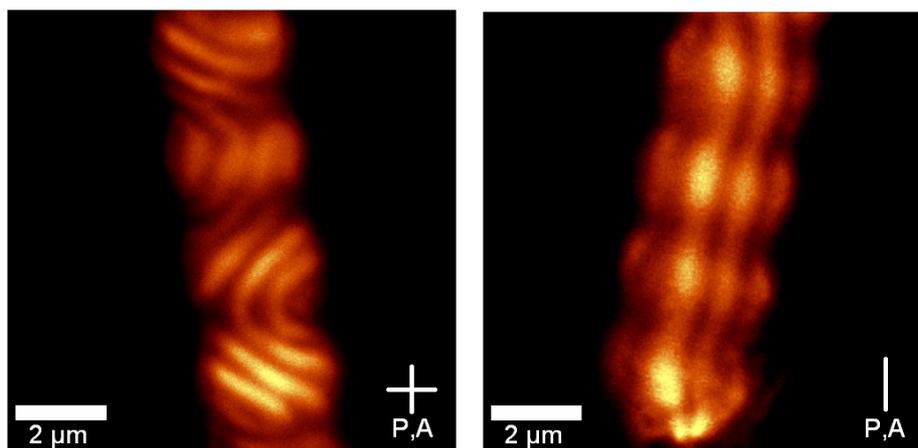


Abb. 5.30: Cholesterische Direktorfelder unter planarer Verankerung. Die Ganghöhe liegt mit $2,1 \mu\text{m}$ ungefähr im Bereich des Porendurchmessers.

Wie aus den vorangegangenen Betrachtungen deutlich wird, ist das Auftreten cholesterischer Direktorfelder in Mikrometer-Poren in starkem Maße abhängig von verschiedenen Einflussfaktoren. Daher muss für eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr genau auf

identische Rahmenbedingungen geachtet werden. Abbildung 5.31 belegt jedoch, dass es prinzipiell möglich ist, eine einheitliche Helixausrichtung in den Poren zu erzeugen. Die zusammenhängende Reihe von Stäbchen entstand dadurch, dass im Herstellungsprozess (vgl. Abb. 5.9) der überschüssige Flüssigkristall auf dem Si-Wafer nicht vollständig entfernt wurde. Auf diese Weise bildete sich eine insgesamt ca. 0,2 mm breite Reihe von Stäbchen, die auf einer Seite mit einer ungefähr vier Mikrometer dicken Schicht fest verbunden ist. Große Bereiche dieser Stäbchenreihe zeigten eine mehr oder weniger defektfreie axiale Helixausrichtung. Bei genauerer Betrachtung des Bildes ist klar zu erkennen, dass die axiale Helix nicht notwendigerweise von einer planar orientierten Volumenphase induziert wird. Auch die Stäbchen, die an eine hinsichtlich ihrer Helixausrichtung stark deformierte Volumenphase grenzen, gehen mit zunehmender Porentiefe in eine axiale Ausrichtung über.

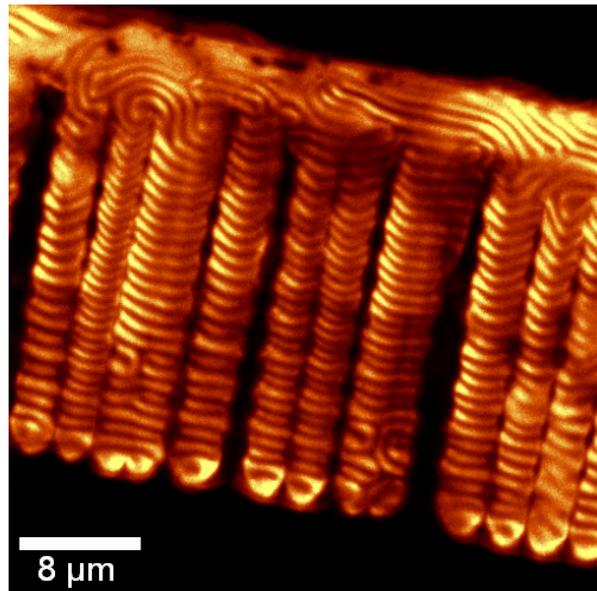


Abb. 5.31: Ausschnitt aus einer insgesamt ca. 0,2 mm breiten Reihe von verbundenen Stäbchen. Die Ganghöhe beträgt 1,8 μm, die Verankerung ist homöotrop.

Analog zu den unmodulierten Poren bestätigen die angefertigten numerischen Simulationen grundsätzlich die experimentellen Ergebnisse, ohne jedoch in den Details zu übereinstimmen. Die in Abbildung 5.32 wiedergegebenen Direktorfelder belegen den Trend, der bereits bei den unmodulierten Poren herausgestellt wurde. Mit zunehmender Ganghöhe sind verstärkt senkrechte Ausrichtungen der Helix zur Porenachse zu beobachten. Die gut ausgebildeten cholesterischen Schichten der FCPM-Aufnahmen konnten aber in den Simulationen nicht reproduziert werden.

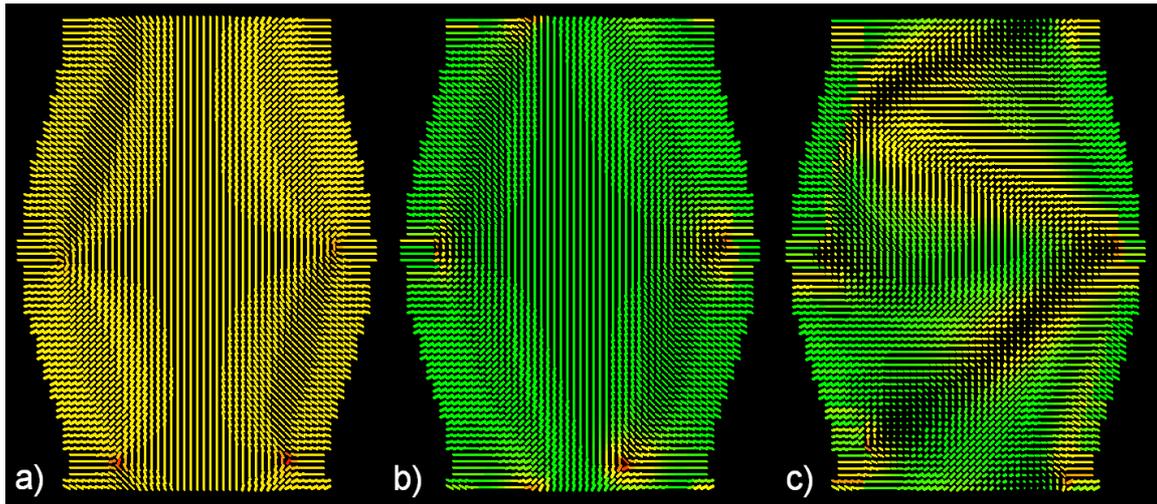


Abb. 5.32: Numerische Simulationen cholesterischer Direktorfelder in Poren mit einem mittleren Durchmesser von $1,3 \mu\text{m}$ und einer Modulationslänge von $2 \mu\text{m}$. Die Direktoren sind nach dem Betrag der elastischen Energie (Gl. 2.27) gefärbt. a) Schwache Chiralität ($p = 4,7 \mu\text{m}$). b) Mittlere Chiralität ($p = 1,5 \approx d$). c) Starke Chiralität ($p = 0,7 \mu\text{m} \approx \frac{1}{2} d$).

Die in den FCPM-Bildern zu beobachtende große Neigung zu planarer cholesterischer Schichtenbildung ist bereits in einer Veröffentlichung von Pierron et al. herausgestellt worden [90]. Diese Arbeit befasst sich mit der Direktorfeld-Analyse von cholesterische Tröpfchen (*Polymer Dispersed Liquid Crystals*, PDLC) mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM). Unter Verwendung desselben Siloxans wie in Abbildung 5.1 bei allerdings deutlich kleinerer Ganghöhe konnten die Autoren eine Reihe von Direktorfeld-Typen nachweisen, die sich in der Zahl der Defekt-Zentren unterscheiden. Bei kleinen Verhältnissen von Tröpfchendurchmesser zu Ganghöhe (1,7 bis 10) treten bevorzugt planare Orientierungen auf, die mit verstärkt wirkenden Oberflächenkräften erklärt werden. Darauf könnte die oben festgestellte geringe Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen zurückzuführen sein, denn Oberflächenkräfte lassen sich nur unzureichend modellieren. Insbesondere die in den Simulationen der vorliegenden Arbeit angenommene starke Verankerung dürfte eine ernst zunehmende Fehlerquelle sein. Wird schwache Verankerung vorausgesetzt, besitzt das in Abbildung 5.33 wiedergegebene einfache Modell eine hohe Plausibilität. Gründe dafür sind

- die fehlende Feinstruktur in den FCPM-Tiefenaufnahmen,
- keine Beobachtungen von spiralförmigen Liniendefekten, wie sie nach Abbildung 5.23 a) zu erwarten sind und
- fehlende Unterschiede in den Direktorfeldern bei homöotroper und planer Verankerung.

Dieses Modell steht im Einklang mit den Tröpfchen-Querschnitten, wie sie von Pierron und Mitarbeitern per Mikrotom erzeugt und im TEM analysiert worden sind.

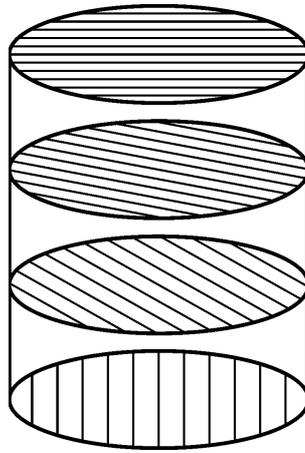


Abb. 5.33: Einfaches Modell für die beobachteten cholesterischen Schichtstrukturen unter Annahme einer sehr schwachen Verankerung.

5.4 Direktorfelder um Kolloidpartikel

In diesem Unterkapitel werden Direktorfeldanalysen von nematischen Suspensionen kolloidaler Partikel vorgestellt. Wie im Abschnitt 5.5 sollen auch hier experimentelle Ergebnisse (FCPM) mit Simulationsrechnungen verglichen werden. Im ersten Teil stehen die bereits gut erforschten Kolloidkugeln im Mittelpunkt, während es im zweiten Teil um anisotrope Partikel geht.

5.4.1 Grundlagen und Motivation

Flüssigkristalline Direktorfelder in Mikrokavitäten und um Kolloidpartikel sind thematisch eng miteinander verbunden, da sie im Prinzip die zueinander inverse Problemstellung darstellen. Es überrascht daher wenig, dass vor allem sphärische Partikel in nematischer Umgebung intensiv erforscht worden sind (siehe z. B. [91-93]). Thematisch eingeordnet werden sie unter dem Oberbegriff der kolloidalen Dispersionen. Darunter fallen neben den hier betrachteten Suspensionen (feste Partikel in flüssiger Umgebung) noch Emulsionen (flüssig in flüssig) und Aerosole (flüssig oder fest in gasförmig). Alltagsbeispiele für kolloidale Dispersionen sind Milch, Hautcremes oder Tinte, wobei die Partikelgröße mehrere Größenordnungen (10 nm bis 10 μm) umfassen kann.

Der thematische Einstieg in nematische Direktorfelder um Kolloidpartikel ist in Abbildung 5.34 wiedergegeben. Eine homöotrop orientierte Kugel trägt eine topologische

Ladung von $+1$, beinhaltet also einen Defektkern, der im Englischen als *radial hedgehog* bezeichnet wird. In einheitlicher nematischer Umgebung verschwindet die Summe der topologischen Ladungen, so dass die durch einen dauerhaften Defekt induzierte Ladung ausgeglichen werden muss. Dies kann auf zwei grundsätzliche Arten geschehen:

- Liegt die ausgleichende negative Ladung punktförmig außerhalb der Kugel, spricht man von einem dipolaren oder Satellit-Defekt.
- Eine ringförmige Defektlinie der Stärke $-1/2$ um die Kolloidkugel wird als quadrupolarer oder Saturnring-Defekt bezeichnet. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 dargestellt, ist ein halbzahliger Liniendefekt einem ganzzahligen Punktdefekt

Voraussetzung für beide Defekttypen ist eine starke homöotrope Verankerung. Wird diese abgeschwächt, so kann sich eine dritte Konfiguration ausbilden. Dieser als Oberflächenring (engl. *surface ring*) bezeichnete Typus besitzt im Unterschied zum Saturnring nur eine ringförmige oberflächennahe Deformation des Direktorfelds.

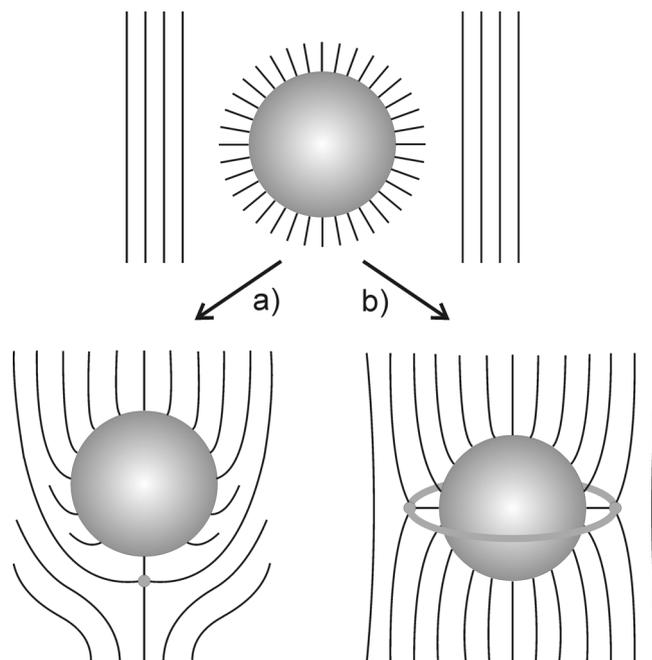


Abb. 5.34: Die grundlegende Problemstellung (nach H. Stark [64], verändert): Die topologische Ladung von $+1$ einer homöotrop orientierten Kugel kann sich auf zwei grundsätzliche Arten in eine einheitlicher nematische Umgebung einfügen: a) Satellit-Defekt, b) Saturnring Defekt

Ihre besondere Bedeutung gewinnen flüssigkristallin suspendierte Nano- oder Mikrokugeln durch ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation. So konnten Musevic und Mitarbeiter demonstrieren, dass Kolloidkugeln in einer wenige Mikrometer dicken nematischen Schicht sich in zweidimensionalen Strukturen anordnen [94]. Treibende Kraft dieses Prozesses ist der Umstand, dass in derartigen Mikrokristalliten zwei oder mehr Kugeln ihre Defekte mitein-

ander teilen. Bei Satellit-Defekten ist die Folge, dass lineare Ketten ausgebildet werden, während bei Saturnring-Defekten gewinkelte Ketten vorherrschen.

5.4.2 Kolloidkugeln in nematischer Umgebung

Im Gegensatz zur theoretischen Erforschung nematischer Direktorfelder um Kolloidkugeln sind experimentelle Ergebnisse deutlich weniger publiziert worden. Hier sollen FCPM-Untersuchungen an zwei Partikeltypen mit unterschiedlichem Durchmesser D vorgestellt werden:

1. SiO_2 -Kugeln mit $D \approx 0,5 \mu\text{m}$
2. Melamin-Kugeln mit $D \approx 1,8 \mu\text{m}$

Zur homöotropen Verankerung sind beide Partikeltypen mit dem Silan DMOAP (vgl. Kap. 5.2.2) behandelt worden. Insbesondere für kleine Kugelgrößen erweist sich die Wahl der geeigneten Zelldicke für die FCPM-Messungen als problematisch. Ist die Schichtdicke der nematischen Gastphase nur wenig größer als der Durchmesser der Kugeln, bildet sich kein geeignetes Direktorfeld aus. Ist die Schichtdicke wiederum zu groß, treten Verzerrungen infolge der Doppelbrechung auf. Um die optimale Rastertiefe für die Aufnahmen auszuwählen zu können, wurde mit der in Abbildung 5.35 dargestellten Keilzelle gearbeitet. Diese bestehen aus zwei mit Polyvinylalkohol beschichteten und parallel geriebenen Deckgläschen, die auf der einen Seite mit einem $5 \mu\text{m}$ dicken Abstandhalter getrennt werden. Gefüllt wurden die so erhaltenen Keilzellen mit dem nematischen Flüssigkristall 5CB, der mit sehr geringen Mengen an BTBP dotiert wurde.

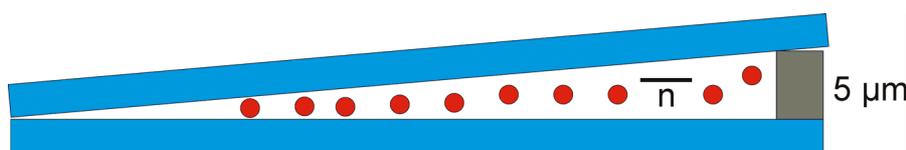


Abb. 5.35: Keilzelle zur Messung der Direktorfelder um Kolloidkugeln. Der Direktor \mathbf{n} der flüssigkristallinen Matrix ist entlang des Schichtdicken-Gradienten orientiert.

Ausgewählte Beispiele für FCPM-Aufnahmen von Direktorfeldern um die verwendeten SiO_2 -Kugeln sind in Abbildung 5.36 wiedergegeben. Charakteristisch für die beobachteten Direktorfelder sind Deformationen, die orthogonal zur Reibrichtung an beiden Seiten der Kugel auftreten. Das Ausmaß dieser Deformationen variiert erheblich und reicht von geringen elliptischen Verzerrungen der Kugel bis zu einer ausgeprägten Saturnring-Struktur.

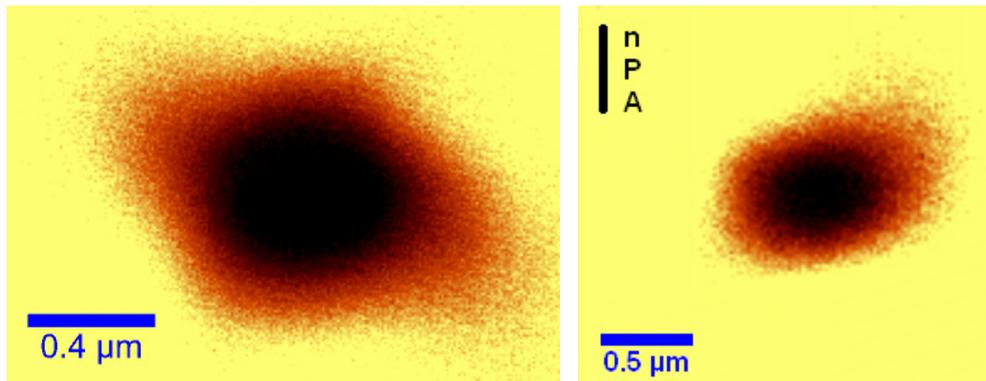


Abb. 5.36: FCPM-Aufnahmen von SiO_2 -Kugeln in einheitlicher nematischer Umgebung (5CB).

Sind die Direktorfelder um die verwendeten SiO_2 -Kugeln dem Saturnring-Typ zuzuordnen, so entsprechen diejenigen um die Melamin-Kugeln dem Typus des Satelliten-Defekts. Wie Abbildung 5.37 zeigt, ist auch in diesem Fall die Variationsbreite im Ausmaß der Deformationen erheblich. Das rechte FCPM-Bild in Abbildung 5.37 kann als Besonderheit dem Typus des sog. *off-center* Rings zugeordnet werden, wie er von D. Andrienko in seiner Dissertation beschrieben worden ist [74]. Diese Konfiguration ist gemäß der Elastizitätstheorie instabil und wird als Übergangszustand zwischen dem Saturnring- und dem Satelliten-Defekt angesehen.

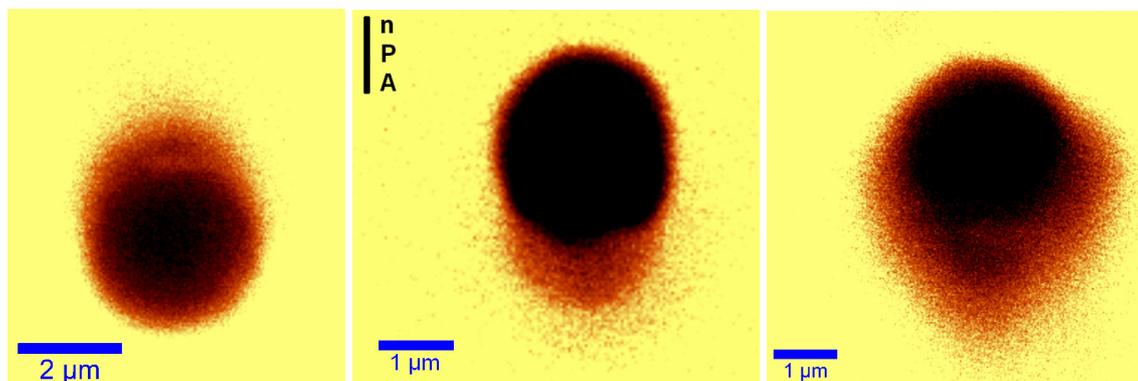


Abb. 5.37: FCPM-Aufnahmen von Melamin-Kugeln in 5CB.

In der Literatur sind detaillierte theoretische Arbeiten zu der hier behandelten Thematik zu finden [39,74,95], so dass hier nur kurz auf die Ergebnisse der eigenen Simulationen eingegangen werden soll. Die Berechnungen des nematischen Direktorfelds nach der Einkonstanten-Näherung sowie nach dem vollständigen tensoriellen Algorithmus führten ausnahmslos zu dem in Abbildung 5.38 wiedergegebenen Saturnring-Defekt. Auch eine Variation der elastischen Konstanten und des Partikeldurchmessers in physikalisch sinnvollen Größenordnungen erbrachte keine Abweichungen.

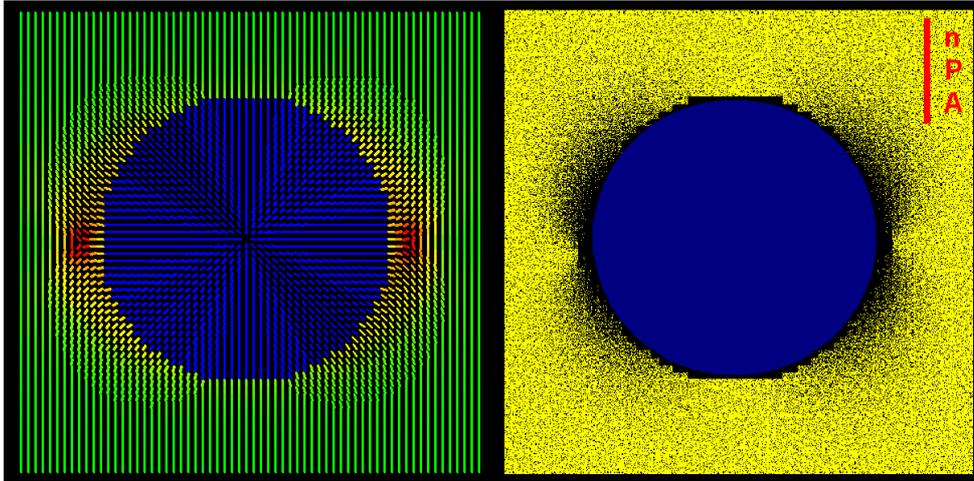


Abb. 5.38: Berechnetes Direktorfeld um eine nematisch suspendierte Kolloidkugel. Das Simulationsvolumen betrug $63 \times 63 \times 63$ Gitterpunkte, berechnet wurden 4000 Iterationen. Links: Direktorkonfiguration im zentralen Querschnitt. Rechts: Durch Integration über $0,6 \mu\text{m}$ Schichtdicke berechnetes FCPM-Bild.

Zur Diskussion der vorgestellten Ergebnisse sollen die aus der Literatur bekannten Einflussgrößen vorgestellt werden.

1. Mit sinkendem Partikelradius gewinnt der Saturnring-Defekt an Stabilität. Wie numerische Rechnungen von Fukuda et al. nachweisen, ist die Energie des Satelliten-Defekts nahezu unabhängig von der Partikelgröße, während beim Saturnring die Energie bei sinkendem Partikelradius logarithmisch abnimmt [95].
2. Eine steigende Schichtdicke der umgebenden nematischen Phase stabilisiert den Satelliten-Defekt. Durch Variation der Schichtdicke konnten Musevic und Mitarbeiter zwischen beiden Defektypen schalten [94].
3. Ein angelegtes magnetisches Feld begünstigt den Saturnring-Defekt. Holger Stark diskutiert in seiner Habilitationsschrift die auftretenden Hysterese-Effekte [64].

Infolge der hohen Komplexität der zugrunde liegenden Physik können diese Betrachtungen nur als tendenzielle Abschätzungen angesehen werden. Die oben vorgestellten Experimente bestätigen den ersten Punkt, während eine Abhängigkeit des Direktorfeld-Typs von der Schichtdicke nicht festgestellt werden konnte. Hier wären systematische Untersuchungen nötig, die jedoch den Rahmen dieses einführenden Kapitels übersteigen würden. Gut erklären lässt sich die Schwierigkeit, über Simulationen ein dipolares Direktorfeld zu erzeugen. Die ersten beiden Einflussfaktoren erfordern für diesen Zweck ein großes Simulationsvolumen, das ohne algorithmische Verfeinerungen die Leistungsfähigkeit der verwendeten Hardware übersteigen würde.

5.4.3 Anisotrope Partikel

In jüngster Zeit sind zwei herausragende theoretische Arbeiten publiziert worden, die sich mit anisotropen Nanopartikeln in nematischer Umgebung befassen. Als Simulationsgrundlage dienten in einen Fall molekular-dynamische beziehungsweise Monte-Carlo Methoden [96] und im anderen Fall der Landau-de Gennes Formalismus [97]. Entsprechende experimentelle Forschungen sind, nach Stand der eigenen Literaturrecherche, bislang noch nicht veröffentlicht worden. Mit verwandten Themengebieten befassten sich jedoch bereits Experimentatoren. So haben Lapointe und Mitarbeiter das Schweben von Nickel-Nanodrähten in flüssigkristalliner Umgebung untersucht [98,99]. An der Kent State University hat eine Arbeitsgruppe um Ivan Smalyukh die Elektrorotation kolloidaler Partikel in smektischer Umgebung studiert [100].

Generell besteht das Problem der experimentellen Forschung an anisotropen Partikeln darin, dass diese im Vergleich zu Kolloidkugeln ein erheblich geringeres allgemeines Forschungsinteresse erfahren. Daher sind Stäbchen mit einem Durchmesser in der Größenordnung eines Mikrometers, wie sie für FCPM-Aufnahmen interessant sind, nur schwer zugänglich. In diesem Abschnitt, der als Einstieg in die Thematik anzusehen ist, soll illustriert werden, welche Möglichkeiten FCPM in diesem Zusammenhang bietet.

Für die experimentellen Arbeiten wurden 6-16 μm lange Bruchstücke einer Glasfaser verwendet. Da der Durchmesser der Fasern bei 4 μm liegt, ergibt sich Aspekt-Verhältnis von ca. 1,5 bis 4. Die anschließende Präparation erfolgte analog zu der im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise bei den sphärischen Partikeln. Im Unterschied dazu kam hier jedoch keine Keilzelle zum Einsatz, sondern eine einfache Zelle mit 10 μm Schichtdicke. Um der damit verbundenen größeren Rastertiefe Rechnung zu tragen, wurde ein nematischer Flüssigkristall mit besonders kleiner optischer Anisotropie (MLC-6609 [Merck] mit $\Delta n = 0,0777$) ausgewählt.

Durch die im Vergleich zu sphärischen Partikeln verringerte Symmetrie ergeben sich bei anisotropen Partikeln mehr Möglichkeiten in der Ausrichtung von Direktorfeld, Stäbchenlängsachse und Polarisatoren. Der Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen für zwei dieser Geometrien ist in den Abbildungen 5.39 und 5.40 wiedergegeben.

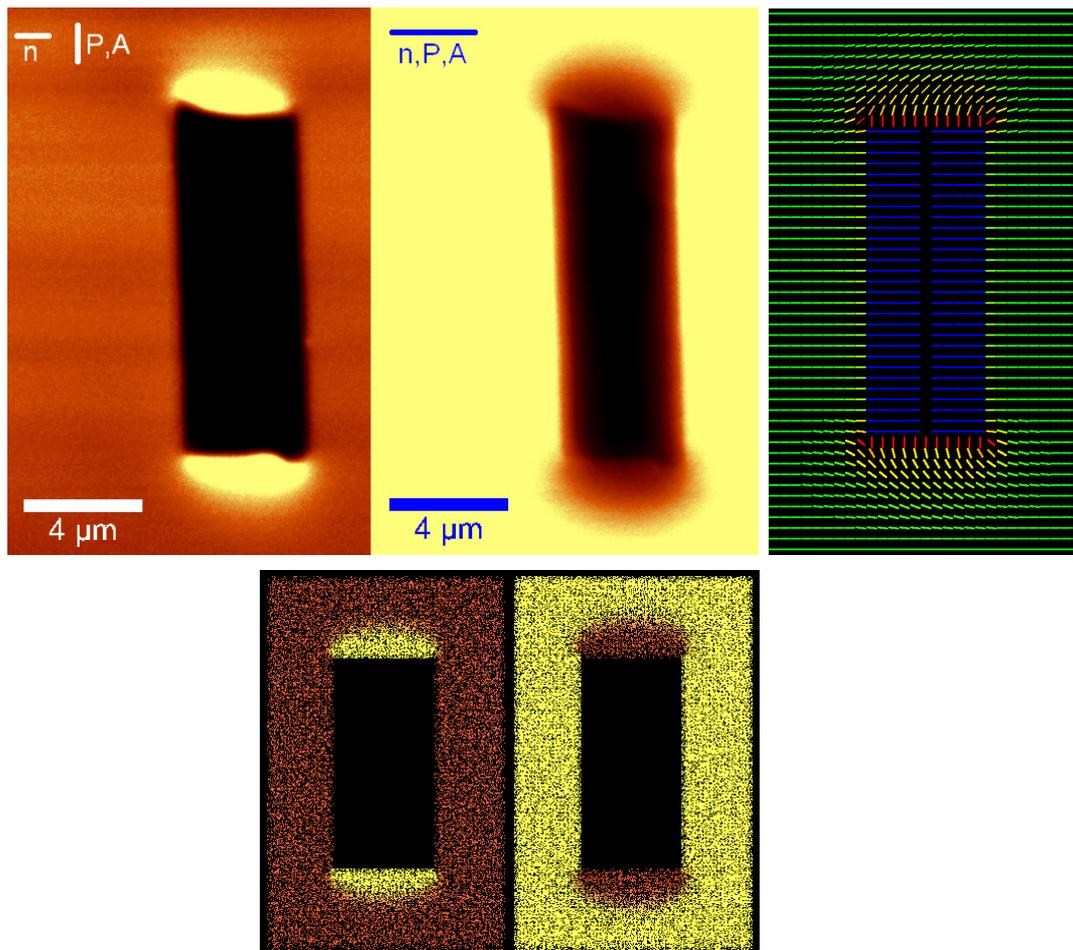


Abb. 5.39: Gemessene (oben links) und berechnete (unten) FCPM-Bilder eines Glasstäbchens, das senkrecht zum umgebenden nematischen Direktorfeld orientiert ist. Die Aufnahmen unterscheiden sich jeweils in der Polarisator/Analysator Ausrichtung. Oben rechts ist das berechnete Direktorfeld wiedergegeben.

Im Einklang mit den theoretischen Erwartungen wiesen die meisten der beobachteten Stäbchen eine Orientierung ihrer Längsachse senkrecht zum nematischen Direktorfeld auf. Ein Vergleich der Abbildungen 5.39 und 5.40 ergibt ein klares Bild von der Ursache, nämlich der unterschiedlichen Größenordnung der induzierten Direktorfeld-Deformationen.

Die FCPM-Aufnahmen werden von Direktorfeld-Simulationen bestätigt, die auf Basis der tensoriellen Algorithmen aus Kapitel 3.2 angefertigt wurden. Dabei konnte die Aussage von Hung et al. [97] untermauert werden, dass für die vorliegende Problemstellung die Einkonstanten-Näherung ausreicht. Testsimulationen mit drei unterschiedlichen elastischen Konstanten zeigten keine optisch bemerkbaren Unterschiede im Direktorfeld. Erzeugt wurden die in den Abbildungen 5.39 und 5.40 wiedergegebenen Direktorfelder in einem $63 \times 63 \times 100$ Zellen umfassenden Gitter mit einem Stäbchen, dessen Aspektverhältnis bei 2,6

liegt. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment weist eine gute Übereinstimmung aus.

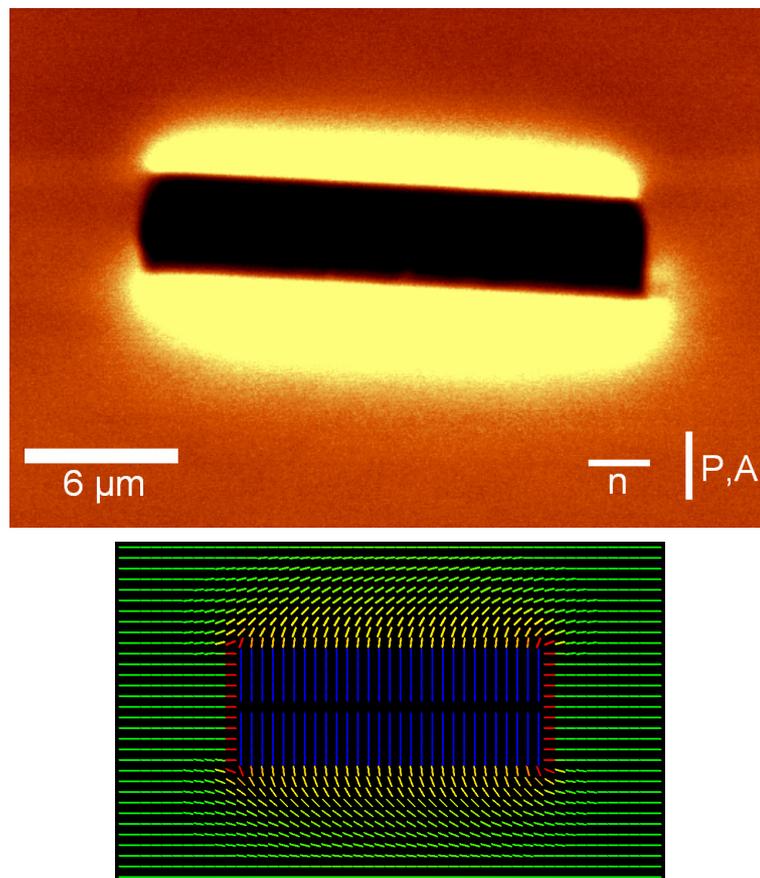


Abb. 5.40: Anisotropes Partikel, parallel orientiert zum Direktorfeld der nematischen Umgebung. Oben: FCPM-Aufnahme. Unten: Das entsprechende Direktorbild.

Es soll herausgestellt werden, dass sich die hier vorgestellten Experimente in den folgenden Punkten von den oben erwähnten theoretischen Arbeiten unterscheiden:

1. Die verwendeten Glasfaser-Bruchstücke besitzen mehr oder weniger scharfe Abbruchkanten, während in [96,97] abgerundete Zylinder, so genannte Sphäro-Zylinder, betrachtet werden.
2. Da Hung und Mitarbeiter [97] Nanopartikel mit einer Länge von 37,2 nm analysieren, unterscheidet sich die Zylinderlänge um etwa zwei Größenordnungen.

Trotz dieser Unterschiede sind die jeweils erhaltenen Direktorfelder gut miteinander vergleichbar. Im Gegensatz zu den Prognosen in [97] konnten allerdings im hier experimentell untersuchten System kaum Ansätze zur Selbstorganisation der Stäbchen beobachtet werden. Hier sind Untersuchungen an deutlich kleineren anisotropen Partikeln wesentlich Erfolg versprechender, da derartige Prozesse durch Direktorfeld-Deformationen an der Oberfläche verursacht werden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (Masse) be-

günstigt aber deutlich die kleineren Stäbchen. Das Problem liegt in der mangelnden Verfügbarkeit kleinerer Stäbchen, während das Auflösungsvermögen der FCPM-Technik kleinere Größenordnungen ohne Probleme erlauben würde.

5.5 Optische Charakterisierung von makroporösem Silizium

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, welchen Einfluss die verschiedenen nematischen Direktorfeld-Typen in zylindrischer Geometrie (Kap. 5.2) auf die optischen Eigenschaften Photonischer Kristalle haben. Eine Verschiebbarkeit der Bandlücke ist für praktische Anwendungen Photonischer Kristalle von großer Bedeutung. Grundsätzlich lassen sich zwei Varianten der Abstimmbarkeit unterscheiden:

1. Nach der Herstellung eines Photonischen Kristalls sind dessen optische Eigenschaften durch die Strukturparameter eindeutig festgelegt. Hier kann es sinnvoll sein, nachträglich die Bandlücke präzise zu justieren.
2. Die andere Variante besteht darin, eine Art optischen Schalter zu konstruieren. Ein derartiges photonisches Bauelement wäre dann in der Lage, sehr schnell zwischen Transmission und Reflexion eines Lichtstrahls zu schalten.

Aufgrund der Schaltgeschwindigkeit dürften Flüssigkristalle eher für die erste Möglichkeit in Betracht kommen. Umorientierungsprozesse unter Einfluss elektrischer oder magnetischer Felder beziehungsweise Phasenübergänge vollziehen sich in der Größenordnung von Millisekunden. Für die meisten photonischen Anwendungen sind dagegen Zeitkonstanten nötig, die mehrere Zehnerpotenzen darunter liegen. In diesem Zusammenhang werden in der aktuellen Forschung optisch induzierte Brechungsindexänderungen der Silizium-Matrix diskutiert. Wird Silizium mit intensivem Licht einer Wellenlänge bestrahlt, dessen Energie größer ist als elektronischen Bandlücke des Siliziums, werden Elektronen aus dem Leitungsband in das Valenzband angeregt. Auf diese Weise ändern sich die dielektrische Permittivität und damit der Brechungsindex des Siliziums [25].

5.5.1 Zweidimensionale Photonische Kristalle

Für zweidimensionale Photonische Kristalle kommen zwei grundsätzliche Strukturtypen in Betracht: Dielektrische Stäbchen in einer Matrix aus niedrigem Brechungsindex (Luft) oder die entsprechende inverse Struktur. Bei dem hier betrachteten makroporösen Silizium mit Gitterkonstanten im Mikrometer-Bereich ist die experimentell leichter zugängliche zweite Variante realisiert. Für 2D-Strukturen lassen sich zwei orthogonale Polarisations-

richtungen unterscheiden: Bei der TE-Polarisation (transversal elektrisch) liegt der elektrische Feldvektor senkrecht zur Porenlängsachse, bei der TM-Polarisation (transversal magnetisch) ist es der magnetische Feldvektor. Das Banddiagramm für beide Polarisierungen einer typischen Probe aus makroporösem Silizium ist in Abbildung 5.41 wiedergegeben. Für praktische Anwendungen ist eine richtungsunabhängige Bandlücke von besonderer Bedeutung. Diese ist für die TE-Polarisation wesentlich ausgeprägter als für die TM-Polarisation, so dass sich die folgenden Betrachtungen auf den ersten Fall konzentrieren.

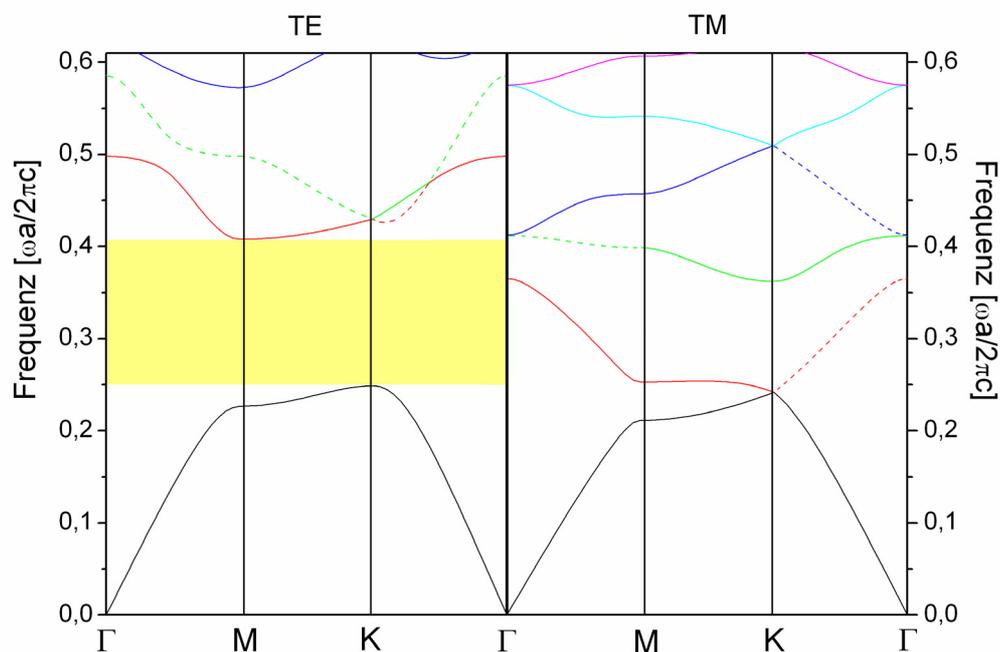


Abb. 5.41: Banddiagramm eines zweidimensionalen Photonischen Kristalls mit hexagonaler Symmetrie. Die Struktur besteht aus Luftporen in Silizium mit einem Verhältnis Radius r zu Gitterkonstante a von 0,4. Der Frequenzbereich der TE-Polarisation, in dem keine Zustände existieren (Bandlücke), ist farbig markiert. Die unterste Bandlücke für die TM-Polarisation zwischen dem zweiten und dem dritten Band öffnet sich erst bei $r/a > 0,4$. Bänder mit asymmetrischer Feldverteilung sind gestrichelt gezeichnet.

Ein wichtiger Aspekt beim Vergleich von Banddiagrammen mit experimentellen Spektren besteht darin, dass eine einfallende ebene Welle nicht an jede Feldverteilung ankoppeln kann. Ist die entsprechende Blochmode asymmetrisch, wird die einfallende Lichtwelle genauso reflektiert, als wenn überhaupt keine photonischen Zustände in dem entsprechenden Spektralbereich existieren würden. Dieses Phänomen kann bei der Abstimmung Photonischer Kristalle durch Flüssigkristalle ausgenutzt werden. Nematische Direktorverteilungen, die entweder parallel oder einheitlich senkrecht zur Porenachse ausgerichtet

sind, erlauben weiterhin die Klassifikation in TE- und TM-Moden. Alle anderen Direktorverteilungen, so z. B. auch die *escaped*-radiale Struktur, verletzen die Symmetrie des Photonischen Kristalls und erlauben die Kopplung von TE- und TM-Moden. In der Referenz [101] wird aus theoretischer Perspektive diskutiert, welche Möglichkeiten sich hieraus für die Abstimmbarkeit photonischer Eigenschaften ergeben.

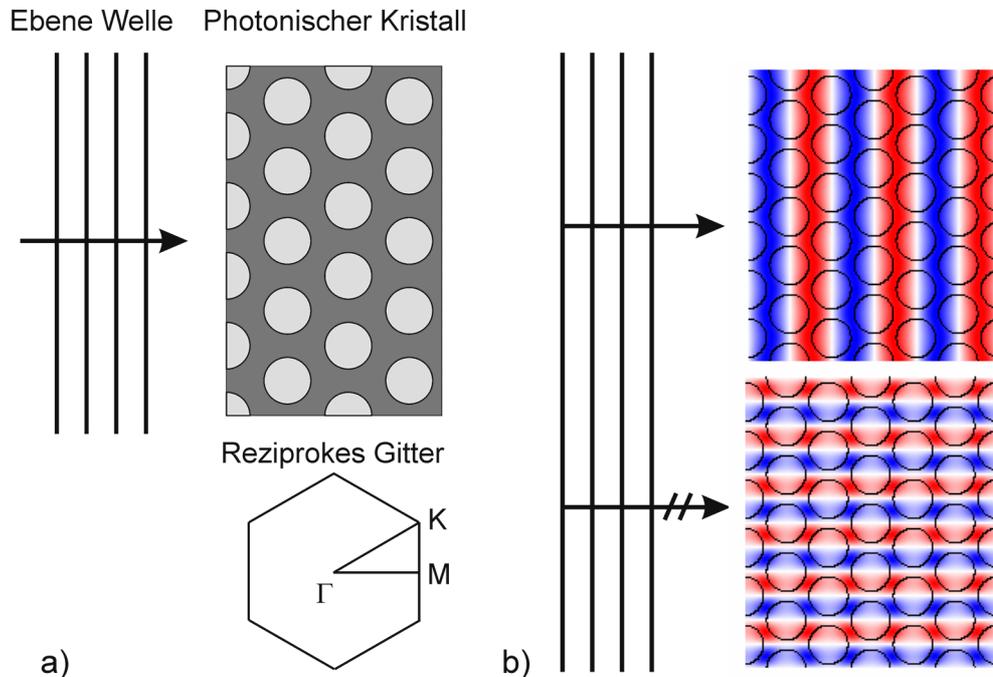


Abb. 5.42: a) Schematische Darstellung des Einfalls ebener Wellen auf einen hexagonalen 2D-Photonischen Kristall (Ansicht von oben). b) Die z-Komponente des E-Felds für das erste (oben) und das dritte (unten) TM-Band in Γ -M Richtung. Aus Symmetriegründen kann eine ebene Welle aus der Γ -M Richtung nicht an das dritte Band ankoppeln.

Für die IR-spektroskopische Untersuchung von 2D-Photonischen Kristallen kommt in erster Linie die TE-Polarisation in Betracht. Wie die Diagramme 5.41 und 5.43 zeigen, weisen die kristallographischen Richtungen für die TE-Polarisation größere Bandlücken auf als für die TM-Polarisation. Die Auftragung der Bandlücken über den relativen Radius in Abbildung 5.43 belegt außerdem, dass die vollständige TM-Bandlücke nach dem Füllen der Poren mit Flüssigkristall für alle Radienverhältnisse verschwindet.

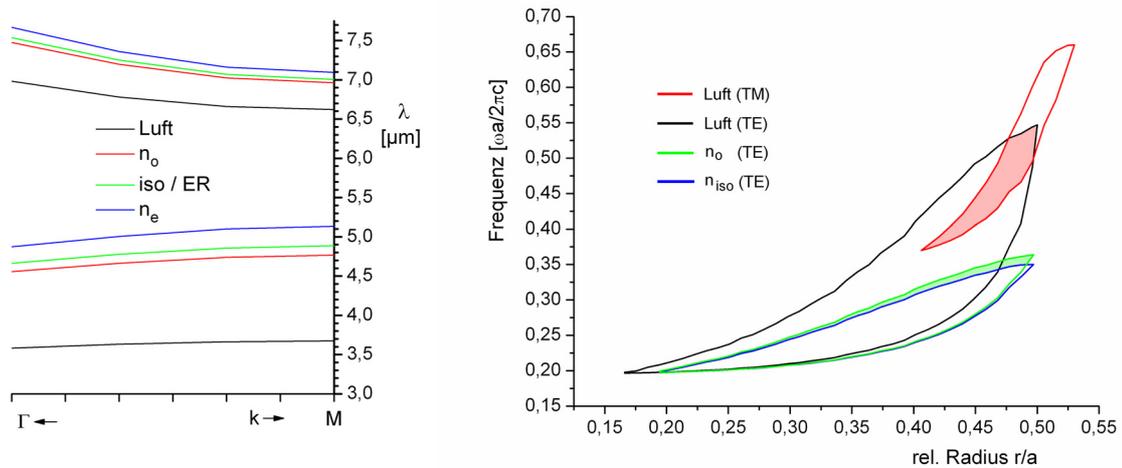


Abb. 5.43: Links: Photonische Bandlücke zwischen den untersten beiden Bändern in Γ -M Richtung. Für die Rechnungen wurde TE-Polarisation, ein Verhältnis r/a von 0,4 und eine Gitterkonstante von $a = 1,5 \mu\text{m}$ angenommen. Rechts: Auftragung der Bandlücken eines hexagonalen 2D-Photonischen Kristalls über den relativen Radius („gap map“). Die polarisationsunabhängige vollständige Bandlücke für luftgefüllte Poren ist hellrot, der schaltbare Bereich zwischen n_o und n_{iso} ist hellgrün markiert.

Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Berechnungen wurden Strukturparameter verwendet, wie sie von G. Mertens in seiner Dissertation experimentell untersucht worden sind [72]. Eine Zusammenfassung der mit dem Programm *mpb* berechneten Ergebnisse ist in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

Eine Erwärmung der Probe ändert nicht nur den Brechungsindex des Flüssigkristalls, sondern auch denjenigen der Silizium-Matrix. Daher soll zunächst geklärt werden, welche Auswirkungen dies auf die Lage und die Breite der Bandlücke hat. Während der mittlere Brechungsindex für Flüssigkristalle mit steigender Temperatur sinkt (siehe Kap. 2.1.2), steigt er für Silizium leicht an. Beschreiben lässt sich die T-Abhängigkeit des Brechungsindex (dn/dT) mit einer Formel vom Sellmeier-Typ, welche die thermische Ausdehnung des Siliziums und die Temperaturabhängigkeit der exzitonischen Bandlücke einbezieht. Mit den in der Referenz [102] angegebenen Daten erhält man für eine Wellenlänge von $5 \mu\text{m}$ einen Temperaturkoeffizienten von $(dn/dT) = 1,592 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Wird die Temperatur, wie es typischerweise bei dem Flüssigkristall 5CB der Fall ist, von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, so steigt der Brechungsindex des Siliziums um $2,39 \cdot 10^{-3}$. Geht man von einem Brechungsindex von 3,42 bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und luftgefüllten Poren aus, so ergeben die Bandstrukturrechnungen nach Temperaturerhöhung auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Verschiebung der dielektrischen Bandkante um ca. 4 nm. Das Luftband, dessen Energie überwiegend in den Poren konzentriert ist, ändert sich erwartungsgemäß deutlich weniger. Im Fall der mit Flüssigkristall gefüllten Poren liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Wird von einer

axialen Orientierung des Flüssigkristalls (n_o) ausgegangen, verschiebt sich die dielektrische Bandkante nach Erwärmen in die isotrope Phase um 44 nm, die Luftbandkante aber um 122 nm. Für Letztere liegt der Beitrag des Siliziums zur Bandkantenverschiebung bei ca. 1%, für das dielektrische Band aber immerhin bei ca. 10%.

Tabelle 5.1:

Brechungsindex und untere Bandkanten in Γ -M Richtung. Für die Rechnungen wurde ein Photonischer Kristall mit einer Gitterkonstante von 1,5 μm und einem Porenradius von 0,6 μm zugrunde gelegt. Die Brechungsindizes für Silizium entstammen den Referenzen [102,103], diejenigen für 5CB wurden nach Gleichung (2.12) berechnet.

Material	Luftgefüllte Poren		Flüssigkristallgefüllte Poren			
	Si (25 °C)	Si (40 °C)	n_o	n_{iso}	n_{ER}	n_e
Brechungsindex	3,42	3,4224	1,5188	1,5722	1,581	1,6798
Bandkante 1 [μm]	3,6754	3,6768	4,766	4,888	4,908	5,135
Bandkante 2 [μm]	6,0257	6,0298	6,964	7,008	7,012	7,093

Ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen Ergebnissen erbringt sowohl für die Lage als auch für Breite der Bandlücken keine guten Übereinstimmungen. Nach den Ergebnissen von G. Mertens [72] liegt die Flüssigkristallbandkante, die der oben erwähnten Luftbandkante entspricht, für die nematische Phase bei 4,533 μm und für die isotrope Phase bei 4,568 μm . Die abweichende absolute Lage der Bandlücke kann auf Inhomogenitäten des makroporösen Substrats zurückgeführt werden, wie sie von J. Schilling in seiner Dissertation diskutiert werden [80]. Im Vergleich zur theoretischen Erwartung für den Phasenübergang nematisch-isotrop von 122 nm ist die gemessene Verschiebung der Bandkante mit 35 nm erheblich geringer. Dies wird mit einer *escaped*-radialen Orientierung der Flüssigkristall-Direktoren begründet [80]. In beiden Referenzen [72,80] ist allerdings die Oberfläche des Silizium-Substrats nicht behandelt worden, so dass über die Art der Verankerung nur spekuliert werden kann. Um die Konsequenzen abzuschätzen, die sich aus einer *escaped*-radialen Direktorverteilung ergeben, soll im Folgenden der effektive Brechungsindex einer mit Flüssigkristall gefüllten Pore für die TE-Polarisation berechnet werden. Als vereinfachende Annahme wird von der Einkonstanten-Näherung und starker Verankerung ausgegangen, so dass für den Winkel θ des Direktors zur Porenlängsachse gilt [62]

$$\theta(r) = 2 \tan^{-1} \left(\frac{r}{R} \right). \quad (5.12)$$

Dabei wird mit r die radiale Position und mit R der Porenradius bezeichnet. Wird mit Hilfe dieser und Gleichung (2.11) der effektive Brechungsindex über den Porenquerschnitt berechnet, so ergibt sich mit $n = 1,58$ ein Wert in der Nähe des isotropen Brechungsindex.

Die daraus berechneten Bandkanten haben allerdings nur den Status von Abschätzungen, da die elektrische Feldenergie nicht gleichmäßig über den Porenquerschnitt verteilt ist. Wie Abbildung 5.44 b) zeigt, fällt die Porenmitte stärker ins Gewicht als der Porenrand. Der damit verbundene Fehler hält sich aber in Grenzen, da die Direktoren in den weiß gefärbten Porenbereichen (d. h. mit geringer elektrischer Feldenergie) unabhängig vom Polwinkel weitgehend über ihren ordentlichen Brechungsindex in die Berechnung des mittleren Brechungsindex eingehen.

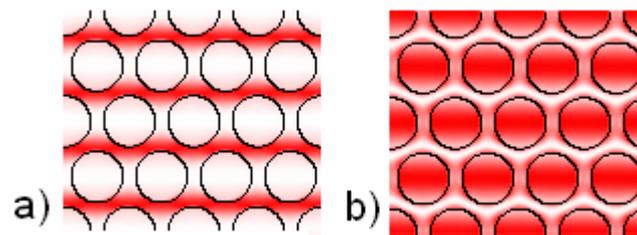


Abb. 5.44: Verteilung der elektrischen Feldenergie $\epsilon |\mathbf{E}|^2$ für das erste (a) und das zweite Band (b) am Hochsymmetriepunkt M.

Im Sinne der vorausgegangenen Betrachtungen kann der Vorschlag in Referenz [80], IR-Spektren von Photonischen Kristallen als Messmethode für die Bestimmung von Direktorfeldern in Mikrometer-Poren zu verwenden, wie folgt zusammengefasst werden: Tritt beim Erwärmen in die isotrope Phase nur eine sehr geringe Verschiebung der Flüssigkristallbandkante auf, liegt eine *escaped-radiale* (ER) Direktororientierung vor. Sinkt die Wellenlänge der Bandkante beim Phasenübergang, so ist von einer planaren Direktororientierung in der nematischen Phase auszugehen. Bei einem Anstieg der Bandkante liegt dagegen eine axiale Direktororientierung oder eine ER-Verteilung mit schwacher Verankerung vor. Die hier gemessene Verschiebung der Flüssigkristallbandkante deutet also auf eine schwache homöotrope Verankerung gemäß Gleichung (5.5) (vgl. [80]) hin. Welche physikalische Relevanz mit diesen Aussagen verbunden ist, müsste aber erst durch eingehendere experimentelle Untersuchungen vor allem unter definierter Verankerung nachgewiesen werden. Außerdem ist es erforderlich, die Rolle von Einflussfaktoren wie Materialinhomogenitäten, Oberflächenrauigkeiten und SiO_2 -Belegung der Porenwände [25, 104] zu klären.

5.5.2 Dreidimensionale Photonische Kristalle

Ein erster Ansatz auf dem Weg zu einer vollständigen photonischen Bandlücke besteht darin, den Durchmesser von periodisch in einer Ebene angeordneten Poren in Richtung ihrer Porenachse zu modulieren (siehe Abb. 5.17 und 5.28). Dieses Konzept wird in der

Dissertation von J. Schilling vorgestellt und ausführlich analysiert [25]. Dort wird auch ausgeführt, dass damit zwar keine vollständige Bandlücke, aber zumindest eine verringerte photonische Zustandsdichte im Bereich der Bandlücke der Γ -M-K-Ebene möglich ist. Erst mit einer isotropen Aufweitung von stark modulierten Poren zu einer kubischen Gerüststruktur konnte S. Matthias eine vollständige Bandlücke mit einer relativen Breite von 4% erzeugen [105].

Die Modulierbarkeit der optischen Eigenschaften von 3D-Strukturen mit Hilfe von Flüssigkristallen ist bereits in der Dissertation von G. Mertens [72] vorgestellt worden, so dass dieses Thema hier nur kurz behandelt wird. Als beispielhaft für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben soll die in Abbildung 5.45 a) schematisch wiedergegebene Struktur charakterisiert werden. Diese weist eine Gitterkonstante von $4,07 \mu\text{m}$ in der xy-Ebene und eine Modulationsperiode von $2,5 \mu\text{m}$ in z-Richtung auf. Der Porendurchmesser variiert von $2,31 \mu\text{m}$ bis $2,97 \mu\text{m}$. Für die Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR) Messungen in Transmission diente ein Spektrometer vom Typ Equinox 55 der Firma Bruker. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde für das Referenzspektrum ein ungeätztter Bereich desselben Wafers verwendet.

Das in Abbildung 5.45 links wiedergegebene Transmissions-Spektrum für die Γ -A Richtung (vgl. Abb. 2.20) belegt eine Rotverschiebung der fundamentalen Bandlücke um ca. 530 nm , wenn die zunächst luftgefüllten Poren mit dem nematischen Flüssigkristall 5CB infiltriert werden. Wird die Probe in die isotrope Phase des Flüssigkristalls erwärmt, resultiert eine weitere Rotverschiebung von ca. 80 nm . Diese weitere Verschiebung der Bandlücke deutet auf eine axiale Orientierung der Flüssigkristallmoleküle in der nematischen Phase hin, so dass der Brechungsindex von n_o auf n_{iso} steigt. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden Simulationsrechnungen mit dem Programm *mpb* durchgeführt. Dazu wurde zunächst der Radius in 14 äquidistanten Abständen über eine Porenmodulation gemessen. Die aus Scheibchen mit diesen Radien zusammengesetzte Struktur ergibt dann eine Basis der zu berechnenden Struktur. Die mit *mpb* berechnete Bandstruktur weist eine fundamentale Bandlücke für luftgefüllte Poren im Bereich von $13,6 \mu\text{m}$ auf. Nach Füllung mit 5CB tritt eine Verschiebung der Flüssigkristallbandkante um 470 nm , nach Erwärmen in die isotrope Phase eine weitere Verschiebung um 60 nm auf.

Der Hauptgrund für die unzureichende Übereinstimmung von Experiment und Rechnung ist die inhomogene Porosität der geätzten Silizium-Proben. Abschätzungen von J. Schilling, ausgehend von Schwankungen in der Diffusionslänge, ergaben, dass mit einer Verschiebung des Zentrums der Bandlücke von bis zu 8% gerechnet werden muss [25].

Bezogen auf eine Bandlücke im Bereich von $13,3 \mu\text{m}$ ist also eine Abweichung von $1 \mu\text{m}$ möglich. Damit liegt die beobachtete Diskrepanz innerhalb dieser experimentellen Toleranzgrenzen.

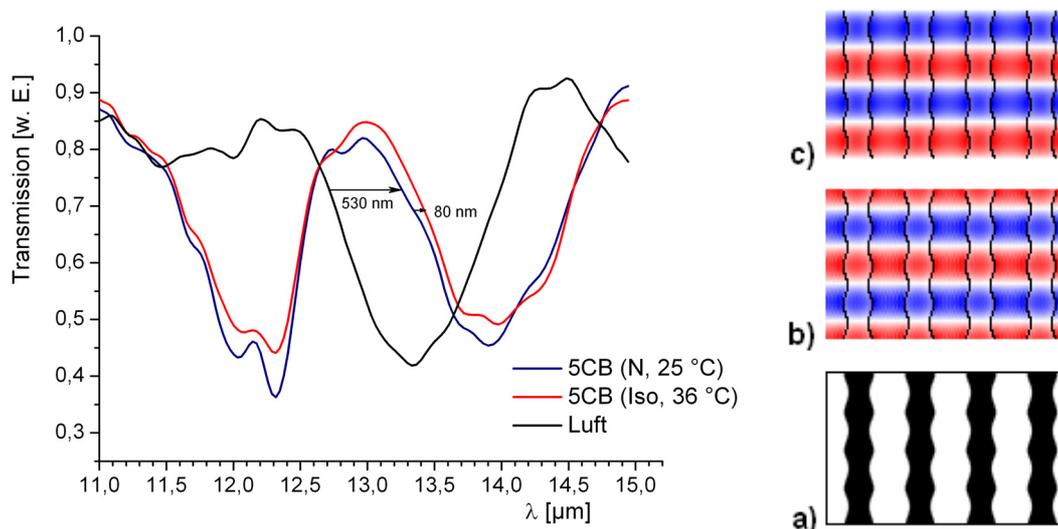


Abb. 5.45: Links: FTIR-Spektrum eines 3D-Photonischen Kristalls in der Nähe der fundamentalen Bandlücke für die Γ -A Richtung (geglättete Kurven). Rechts: a) Brechungsindex-Verteilung des geätzten Silizium-Wafers, b) E-Feldverteilung des dielektrischen Bands, c) E-Feldverteilung des Luftbands.

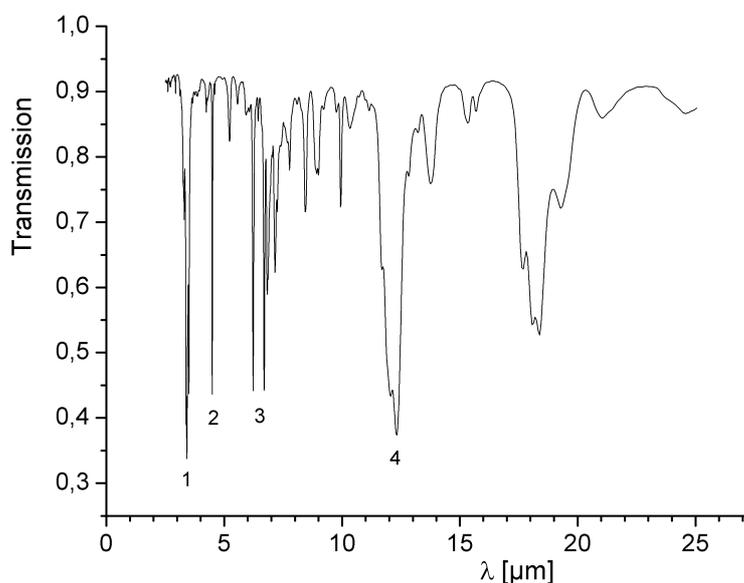


Abb. 5.46: IR-Transmissions-Spektrum von 5CB (KBr-Pressling). Die wichtigsten Absorptionsbanden mit ihren dichroitischen Verhältnissen $D = \epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$ bei $T = 24,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sind [9]:
 1: C–H-Streckschwingung, $D = 0,81$
 2: C \equiv N-Streckschwingung, $D = 3,38$
 3: C=C-Gerüstschwingungen der Phenylringe, $D = 3,38$
 4: C–H-out-of-plane-Deformation, $D = 0,45$

Bei der Interpretation von Transmissionsspektren muss berücksichtigt werden, dass verringerte Transmission entweder durch Reflexion des einfallenden Lichts oder durch Absorption des Substrats verursacht werden kann. Dies wird in Abbildung 5.45 deutlich, wo die flüssigkristallgefüllten Proben scheinbare Bandlücken bei ca. 12,3 μm aufweisen. Da sie keine Entsprechung in den luftgefüllten Proben besitzen, müssen die Bandlücken auf IR-Absorptionsbanden des verwendeten Flüssigkristalls 5CB zurückzuführen sein. Bestätigt wird dies durch das IR-Transmissionsspektrum (Abb. 5.46), das eine breite IR-Bande zwischen 11 μm und 12,5 μm aufweist. Im Gegensatz dazu besitzen die übrigen Schwingungsbanden zwischen 3 μm und 15 μm deutlich schmalere Signale, so dass photonische Messungen vor allem von dieser, auf *C-H-out-of-plane* Schwingungen zurückzuführenden Bande gestört werden.

Die für 5CB charakteristische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei $\lambda = 4,25 \mu\text{m}$ kann prinzipiell auch zu einer Abschätzung der bevorzugten Direktororientierung in Poren herangezogen werden. Für diese Schwingung liegen Dipolmoment und molekulare Längsachse parallel, so dass polarisationsabhängige Messungen Informationen darüber erbringen, ob die Moleküle bevorzugt parallel oder senkrecht zur Porenlängsachse ausgerichtet sind. Hier sind vor allem IR-mikroskopische Messungen an unmodulierten Poren denkbar.

5.6 Kontaktpräparat

Variiert die Teilchenzahldichte innerhalb von fluiden Phasen, tritt Diffusion auf. Angewandt auf cholesterische Phasen soll dieses Phänomen in diesem Abschnitt unter zwei Gesichtspunkten untersucht werden. Zum einen soll der Typ der auftretenden Defektstrukturen analysiert werden, zum anderen sollen die auftretenden Transmissionsfarben mit Hilfe von Matrixmethoden (siehe Kap. 3.5) erklärt werden. Der prinzipielle Aufbau des hier beschriebenen Kontaktpräparats ist ursprünglich bereits 1971 von H. Kelker vorgestellt worden [106]. Allerdings wurde dort mit einem anderen stofflichen System (Cholesterylverbindungen und MBBA) gearbeitet und eine zwar konstante, aber nicht exakt definierte Schichtdicke eingestellt. Ein zur vorliegenden Arbeit weitgehend analoger Versuchsaufbau ist dann 1986 von Hakemi und Varanasi publiziert worden und unter dem Aspekt der Ganghöhebestimmung mit Hilfe des Diffusionsprofils analysiert worden [107].

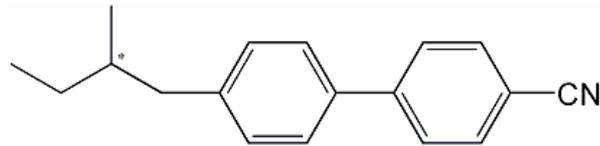


Abb. 5.47: Strukturformel von 4-(2-methyl)-4'-cyanobiphenyl (CB15).

Für das Experiment wurde eine teilweise mit ITO beschichtete, planar orientierende EHC-Zelle mit 10 μm Schichtdicke verwendet. Auf der einen Seite der Zelle wurde reines 5CB, auf der anderen Seite eine Mischung mit einem Massenanteil von ca. 60% des chiralen Dotierstoffs CB15 aufgetragen. Die Ganghöhe der Mischung lässt sich berechnen über [83]:

$$\frac{1}{p} = \frac{C_{\text{CB15}}}{p_{\text{CB15}}} \quad (5.13)$$

Mit C_{CB15} als Gewichtsanteil von CB15 und $p_{\text{CB15}} = 0,13 \mu\text{m}$ für reines CB15 ergibt sich eine Ganghöhe von 0,22 μm auf der cholesterischen Seite. Nach dem Auftragen werden beide Fluide aufgrund von Kapillarkräften in die Zelle gezogen, so dass in der Mitte eine Kontaktzone entsteht. Infolge von Diffusion bildet sich ein Konzentrationsgradient von CB15 in 5CB, was über Gleichung (5.13) zu einer Variation der Ganghöhe entlang des Gradienten führt. In einer einheitlichen Zelldicke d und unter starker planer Verankerung können sich nur ganzzahlige Vielfache k der halben Ganghöhe ausbilden

$$d = k \frac{p_k}{2}. \quad (5.14)$$

In den Domänen konstanter Ganghöhe wird die Helix auf der einen Seite aufgeweitet, auf der anderen gestaucht [107].

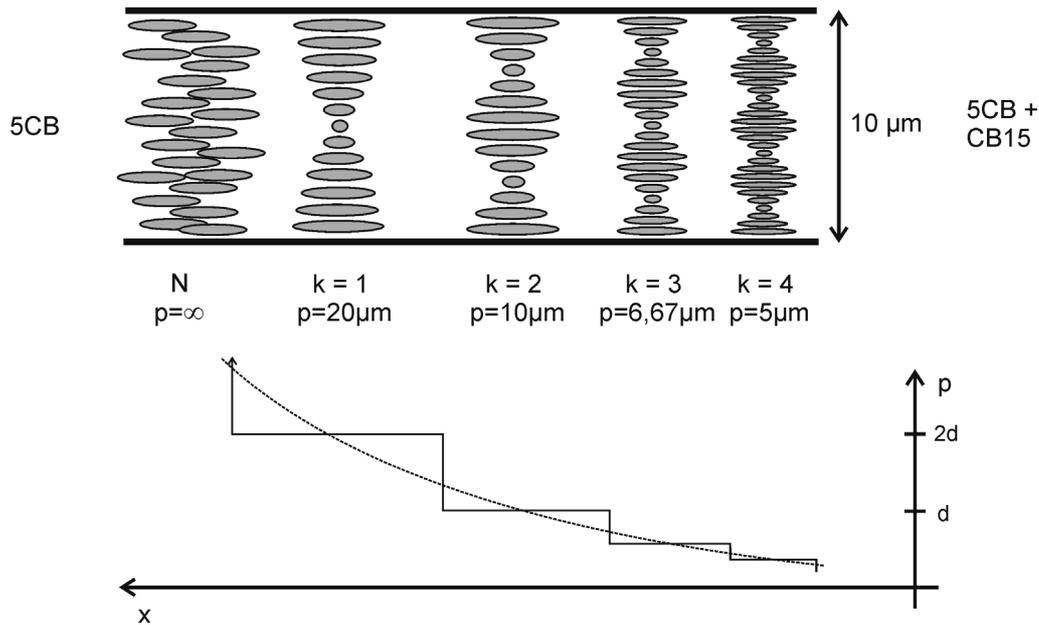


Abb. 5.48: Schematische Darstellung der Direktorkonfiguration (oben) und der Ganghöhe (unten) für eine Kontaktzelle. Die gestrichelte Linie im unteren Diagramm gibt die ungestörte Ganghöhe an.

Das polarisationsmikroskopische Bild in Transmission zeichnet sich durch große Farbigkeit aus und ist nach ungefähr 30 Minuten nahezu konstant. Es zeigt große Ähnlichkeit mit entsprechenden Aufnahmen von Keilzellen-Präparaten (Cano). In der rechten Hälfte von Abbildung 5.49 ist ein Farbspektrum zu erkennen, das infolge der variierenden Ganghöhe den Bereich von Gelb bis Violett abdeckt. Diese Farben entsprechen weitgehend den Selektivreflexionsfarben, die ohne Verwendung von Polarisatoren zu sehen wären [106]. Die auf der linken Seite auftretenden Farben sind im Gegensatz dazu auf Interferenz zurückzuführen und werden am Ende dieses Abschnitts thematisiert.



Abb. 5.49: Textur der Kontaktzelle unter gekreuzten Polarisatoren im Bereich mittlerer Ganghöhen. Die Ganghöhe sinkt von links nach rechts, ebenso wie die Breite der Domänen mit gleicher Ganghöhe.

Die mit sinkender Ganghöhe abnehmende Domänenbreite (Abb. 5.49) ist von Hakemi und Varanasi erklärt worden [107]. Ausgehend vom 2. Fick'schen Gesetz und einer linearen Abhängigkeit der Ganghöhe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs [8] ergibt sich in Verbindung mit Gleichung (5.14)

$$k = \left(\frac{2dM}{\gamma\sqrt{\pi Dt}} \right) \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} \right). \quad (5.15)$$

Dabei sind x die Diffusionstrecke, t die Diffusionszeit, M die Menge an diffundierender Substanz, D der Diffusionskoeffizient und γ der Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentration und Ganghöhe. Die Auftragung von $\ln(k)$ über x^2 ergibt eine Gerade und wird in der Referenz [107] als Möglichkeit zur Bestimmung der cholesterischen Ganghöhe vorgeschlagen.

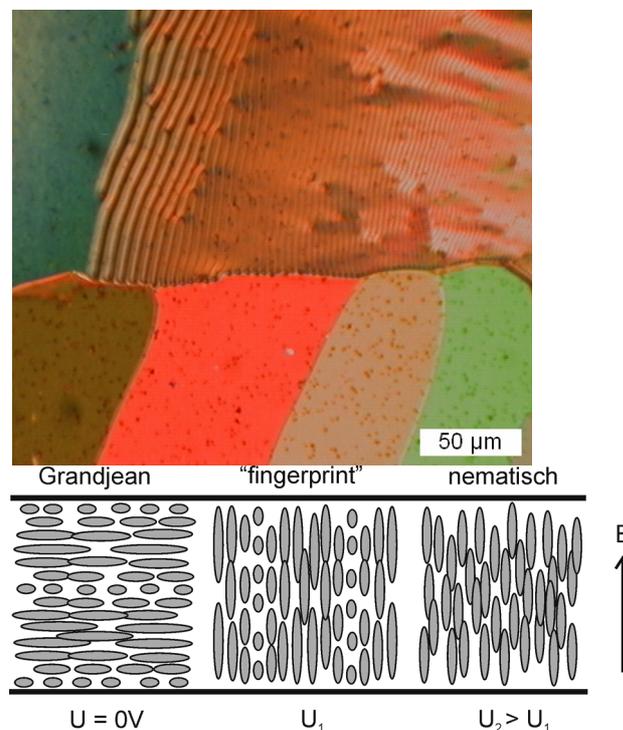


Abb. 5.50: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Kontaktzelle unter einer angelegten Spannung von 7 V (linkes Bild). Gezeigt ist der Bildbereich großer Ganghöhen. Im unteren Bildteil liegt die Grandjean-Textur vor, während im oberen Bildteil die „Fingerprint“-Textur zu sehen ist. Dort ist die Zelle mit ITO beschichtet, so dass die Helixachse in der Zellebene liegt.

Besitzt ein cholesterischer Flüssigkristall eine positive dielektrische Anisotropie, lässt sich die Helix um 90° kippen, wenn eine Spannung parallel zur Helixachse angelegt wird. Dieses Phänomen ist für Abbildung 5.50 ausgenutzt worden, um die Variation der Ganghöhe im Kontaktpräparat direkt sichtbar zu machen. Wie im polarisationsmikroskopischen Bild gut

zu erkennen ist, bilden sich an den Domänengrenzen auch in den Bereichen der „fingerprint“-Textur Defekte aus. Eine FCPM-Analyse dieser Defektstrukturen wird durch die folgenden Aspekte erschwert:

- Das FCPM-Objektiv ist auf Deckgläschen-Stärke (0,17 mm) korrigiert. Die verwendeten EHC-Zellen besitzen jedoch eine Glasstärke von ca. 0,7 mm.
- Zum Verkippen der Helix wurde eine 50 Hz Wechselspannung von ca. 7 V verwendet. Damit besteht die Gefahr, dass das Direktorfeld instabil wird.
- Da eine FCPM-Aufnahme je nach Auflösung mehrere Minuten dauern kann, muss das Diffusionsprofil nahezu stationär sein. Vorexperimente ergaben, dass dazu eine Zeit von etwa zwei Stunden nötig ist.

Wie Abbildung 5.51 zeigt, sind trotz dieser ungünstigen Umstände FCPM-Aufnahmen von akzeptabler Qualität möglich. Die beobachteten Defekte waren ausnahmslos vom $\lambda^{-1/2}$ $\lambda^{+1/2}$ -Typ. Im Gegensatz dazu wird ohne elektrisches Feld eine alternierende Folge von $\tau^{-1/2}$ $\lambda^{+1/2}$ und $\tau^{+1/2}$ $\lambda^{-1/2}$ -Defekten erwartet [107], die prinzipiell in der xz-Ebene zu beobachten sein sollten. Aufgrund der großen optischen Anisotropie von 5CB und den eben erwähnten technischen Problemen erbrachten die FCPM-Tiefenaufnahmen jedoch keine aussagekräftigen Bilder. Erfolg versprechend erscheint in diesem Zusammenhang, einen Flüssigkristall mit kleiner optischer Anisotropie (wie z. B. MLC-6609, siehe Kap. 5.4) und Zellen aus ITO-beschichteten Deckgläschen zu verwenden.

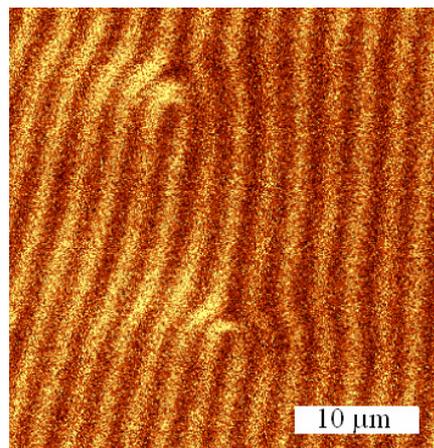


Abb. 5.51: FCPM-Aufnahme von Defektstrukturen ($\lambda^{-1/2}$ $\lambda^{+1/2}$), die nach Verkippen der cholesterischen Helix auftreten.

Der zweite Teilaspekt dieses Versuchs bestand darin, die in den Abbildungen 5.49 und 5.50 auftretenden Farben theoretisch zu erklären. Zunächst soll geklärt werden, in welchem spektralen Regime sich das System befindet. Unterschieden werden das Mauguin Regime sowie ein größeres zirkulares Regime, das vom Bragg Regime unterbrochen wird [10]. Das

vorliegende System zeichnet sich durch eine relativ große Ganghöhe ($p \approx 5 \mu\text{m}$) und optische Anisotropie ($\Delta n \approx 0,20$) aus. Legt man eine Wellenlänge $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ zugrunde, liegt der betrachtete Fall zwischen dem Mauguin Regime ($\lambda \ll 0,5 p \Delta n$) und dem zirkularen Regime ($0,5 n p \Delta n \ll \lambda \ll p$). Eine präzisere Einstufung wird durch die Berechnung der Elliptizität der normalen Moden ermöglicht. Licht, das sich parallel zur Helixachse ausbreitet, besitzt zwei unabhängige Moden. Diese wiederum korrespondieren mit je zwei Wellenzahlen unterschiedlichen Vorzeichens, abhängig von der Richtung der Lichtausbreitung. Rein imaginäre Wellenzahlen, wie sie in der Bandlücke auftreten, führen zu evaneszenten (d. h. nicht propagierenden) Moden. Die Wellengleichung für das elektrische Feld

$$\frac{d}{dz} \mathbf{E} + \omega^2 \mu \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad (5.16)$$

besitzt für die x- und y-Komponente der normalen Moden die Lösungen [10]

$$E_x = \frac{1}{2} (a e^{iqz} + b e^{-iqz}) e^{-ikz} \quad E_y = \frac{1}{2i} (a e^{iqz} - b e^{-iqz}) e^{-ikz}. \quad (5.17)$$

Aus den Koeffizienten a und b lässt sich die Elliptizität e berechnen über

$$e = \frac{a - b}{a + b}. \quad (5.18)$$

Einzelheiten zur Berechnung der Elliptizität finden sich in der Referenz [10]. Für der hier verwendeten Flüssigkristall 5CB wurde ein ordentlicher Brechungsindex $n_o = 1,54$ und ein außerordentlicher Brechungsindex $n_e = 1,74$ angenommen. Mit einer Wellenlänge von $0,5 \mu\text{m}$ und einer Ganghöhe von $10 \mu\text{m}$ ergibt sich für die beiden Moden eine Elliptizität von $e = (-4,50 / 0,25)$. Im Fall einer Ganghöhe von $2 \mu\text{m}$ verschiebt sich die Elliptizität mit $e = (-1,58 / 0,71)$ in Richtung der zirkularen Polarisation. Das vorliegende optische Regime ist also weder von *wave-guiding* noch von ausgeprägter zirkularer Polarisation gekennzeichnet.

Die auftretenden Transmissionsfarben sollen nun mit Hilfe der Berreman-Methode erklärt werden. Ein grundlegender Schritt für dieses Verfahren besteht in der Definition des untersuchten Systems mit Hilfe des Dielektrizitätstensors $\boldsymbol{\varepsilon}$. Für eine cholesterische Schichtstruktur mit der Helixachse in z -Richtung gilt

$$\boldsymbol{\varepsilon}(z) = \begin{pmatrix} \bar{\varepsilon} + \Delta\varepsilon \cos(2qz) & \Delta\varepsilon \sin(2qz) & 0 \\ \Delta\varepsilon \sin(2qz) & \bar{\varepsilon} - \Delta\varepsilon \cos(2qz) & 0 \\ 0 & 0 & n_o^2 \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

mit

$$q = \frac{2\pi}{p} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{n_e^2 + n_o^2}{2} \quad \Delta\varepsilon = \frac{n_e^2 - n_o^2}{2}.$$

Die Werte für den ordentlichen und den außerordentlichen Brechungsindex wurden wellenlängenabhängig über Gleichung (2.12) berechnet. Durch Einsetzen der Komponenten von $\boldsymbol{\varepsilon}(z)$ in Gleichung (2.38) ist somit die Δ -Matrix zugänglich, welche für die Berechnung der Ausbreitungsmatrix bis zur zweiten Potenz entwickelt wurde. Eine Entwicklung bis zur 3. Potenz erbrachte keine signifikanten Unterschiede im Spektrum, da die Anzahl der Schichten mit 100000 recht hoch war. In Abbildung 5.52 werden die mit der Berreman-Methode berechneten Spektren mit gemessenen Spektren verglichen. Für die Messung wurde eine Spektrometer-Kamera vom Typ Photoresearch RP-650 verwendet, die den sichtbaren Spektralbereich abdeckt. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Spektren weist eine gute Übereinstimmung aus.

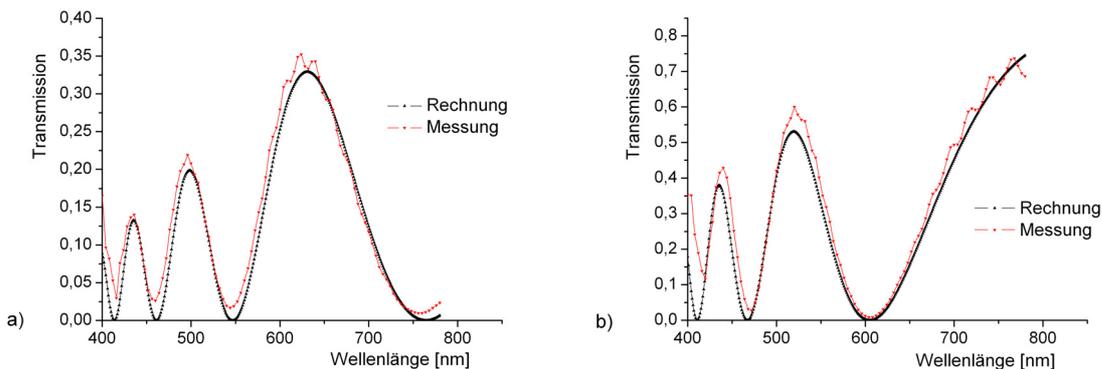


Abb. 5.52: Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexionsspektren für eine Helixganghöhe von 10 μm (a) und 5 μm (b).

Weitere, hier nicht wiedergegebene Spektren mit kleinerer Ganghöhe zeigten eine zunehmend geringere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung. Dies deutet darauf

hin, dass die Ganghöhe bei mehreren Perioden pro Schicht offenbar nicht mehr dasselbe Maß an Einheitlichkeit aufweist wie bei wenigen Perioden.

Abschließend sollen noch die Farborte der beobachteten Interferenzfarben bestimmt werden. Der subjektive Farbeindruck des menschlichen Auges beruht auf der Anregung von drei Rezeptoren, die jeweils überwiegend im roten, grünen oder blauen Bereich des Spektrums absorbieren. Die Empfindlichkeitskurven der Rezeptoren sind bekannt werden als Normspektralwertfunktionen ($\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$) bezeichnet. Um die Farbkoordinaten X , Y und Z zu erhalten, wird das gemessene Spektrum mit diesen Funktionen gewichtet, z. B.:

$$X(\lambda) = \int_{380}^{780} S(\lambda) T(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (5.20)$$

Dabei werden mit $S(\lambda)$ die Intensität der Strahlungsquelle und mit $T(\lambda)$ die transmittierte Intensität bezeichnet. Durch Normierung erhält man daraus einen Satz von drei Farbkoordinaten, von denen die x - und y -Werte zur Beschreibung des Farborts herangezogen werden.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = 1 - x - y \quad (5.21)$$

In Abbildung 5.53 ist die Normfarbfarbtafel dargestellt, die den Farbeindruck für jeden (x,y) -Punkt wiedergibt. Die weiter oben diskutierten Farben für die Ganghöhen von $10 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ liegen wie erwartet im hellroten beziehungsweise grünen Bereich der Farbtafel.

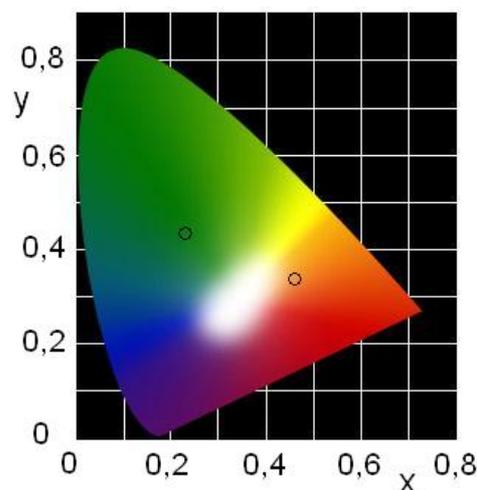


Abb. 5.53: CIE 1931 Normfarbtafel mit den Farborten für $p = 10 \mu\text{m}$ (hellrot, $x = 0,46$, $y = 0,33$) und $p = 5 \mu\text{m}$ (grün, $x = 0,22$, $y = 0,42$).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Analyse flüssigkristalliner Direktorfelder in komplexen Geometrien stand im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Zur Bestimmung der molekularen Ausrichtung dienten zwei sich gegenseitig ergänzende Verfahren. Auf experimenteller Seite war dies die konfokale Fluoreszenz-Polarisations-Mikroskopie (FCPM), mit deren Hilfe Direktorfelder entlang von Schnittebenen durch das Probenvolumen sichtbar gemacht werden können. Das theoretische Komplement zur experimentellen Methode bildeten numerische Simulationen auf der Grundlage des Ausrichtungstensors \mathbf{Q} . Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand in der Berechnung optischer Eigenschaften, die sich aus der jeweiligen Direktorverteilung ergeben. Auf dem Gebiet der Photonischen Kristalle wurde hauptsächlich das Programm *mpb* genutzt, das auf Basis des Ebene-Wellen-Ansatzes arbeitet. Die selbst geschriebenen Programme gehören überwiegend zur Gruppe der Transfer-Matrix Verfahren, wobei im Bezug auf Flüssigkristalle die Berreman-Methode das breiteste Anwendungsspektrum besitzt.

Das einleitende Kapitel (5.1) des Ergebnisteils diente in erster Linie der Charakterisierung der FCPM-Methode. Die untersuchten fokal-konischen Strukturen zeichnen sich durch eine dreidimensionale Direktorkonfiguration aus, die formal aus einer Überlagerung verschiedener geometrischer Objekte resultiert. An einem derartigen System konnte zunächst ein Modell bestätigt werden, welches die Anordnung der cholesterischer Schichten im Probenquerschnitt beschreibt. Der zweite Aspekt dieser Studie bestand darin, die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität zu illustrieren. Anhand von nahezu kreisförmigen Defektstrukturen konnten die theoretischen Erwartungen gut bestätigt werden.

Die Kombination der FCPM-Methode mit Direktorfeld-Simulationen erwies sich als besonders geeignet zur Untersuchung von Flüssigkristallen in modulierten und unmodulierten Poren (Kap. 5.2 und 5.3). In der vorliegenden Arbeit kam ein neuartiges Verfahren zum Einsatz, das in der Abformung der Poren durch einen glasartig erstarrenden Flüssigkristall besteht. Nach Isolation konnten die erhaltenen Stäbchen, die eine Größe von einigen Mikrometern aufwiesen, dann per FCPM untersucht werden. Im Fall unmodulierter Poren wurden ausschließlich Direktororientierungen beobachtet, die senkrecht zur Porenlängsachse ausgerichtet waren. Mit der experimentellen und theoretischen Analyse von Direktorfeldern in modulierten Poren wurde dann wissenschaftliches Neuland betreten. Es

zeigte sich, dass im Fall homöotroper Verankerung durch die Modulation des Porendurchmessers Defektringe stabilisiert werden. Diese entstehen an den Ausbuchtungen bzw. Einschnürungen der Poren, weil dort die beiden unterschiedlichen „Fluchrichtungen“ des Direktorprofils aufeinander stoßen. Bestätigt wurden die experimentellen Beobachtungen durch numerische Simulationen auf Basis des Q-Tensor Algorithmus. Durch Umrechnen der Direktorkonfiguration in FCPM-Intensitäten konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nachgewiesen werden.

Die Untersuchung cholesterischer Direktorfelder in zylindrischer Geometrie gestaltete sich weitgehend analog zum nematischen Fall. Im Unterschied dazu erwies sich hier jedoch der Einfluss der Porengeometrie als eher gering. Modulierte und unmodulierte Poren zeigten ein vergleichbares Verhalten, während die cholesterische Ganghöhe zumindest tendenziell eine wichtige Einflussgröße darstellt. Es zeigte sich, dass kleine Ganghöhen mit einer größeren Neigung zur Ausbildung von Helixorientierungen parallel zur Porenlängsachse einhergehen. Liegt die Helixganghöhe in der Größenordnung des Porendurchmessers, wurden verstärkt Orientierungen senkrecht zur Porenachse beobachtet. Numerische Simulationen konnten diese Tendenz bestätigen, ohne jedoch dasselbe Maß an Übereinstimmung wie im nematischen Fall zu zeigen. Als eine Ursache dafür kommt in Betracht, dass die große Komplexität cholesterischer Direktorfelder generell numerische Simulationen erschwert. Ein anderer Grund besteht sicher darin, dass die Verankerungsstärke des verwendeten cholesterischen Flüssigkristalls in den Poren unbekannt ist. Wie in der Diskussion im Ergebnisteil ausgeführt wird, scheint im Wettstreit zwischen Verankerungsenergie und cholesterischer elastischer Energie letztere sich als einflussreicher zu erweisen.

Nematische Direktorfelder in der Umgebung kolloidaler Partikel sind thematisch eng mit dem auch technisch bedeutsamen Phänomen der Selbstorganisation verbunden. Es konnte demonstriert werden, dass das FCPM-Verfahren auch in diesem Zusammenhang ein wertvolles Instrument zur Erforschung der zugrunde liegenden Direktorfelder darstellt. Im Fall sphärischer Partikel konnten, abhängig von der Teilchengröße, sowohl quadrupolare als auch dipolare Direktorkonfigurationen nachgewiesen werden. Zum Vergleich angefertigte Simulationen führten ausschließlich zur quadrupolaren Saturnring-Struktur, während der dipolare Satelliten-Defekt mit vertretbarem Aufwand numerisch nicht erzeugt werden konnte. Im zweiten Teil dieser Studie wurden anisotrope Partikel in nematischer Umgebung untersucht. Zur Anwendung kamen Glasfaser-Bruchstücke, deren FCPM-Aufnahmen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden simulierten Bildern zeigten.

Die Anwendung der Erkenntnisse über Direktorfelder auf optische Eigenschaften wurde am Beispiel Photonischer Kristalle studiert (Kap. 5.5). Werden die ursprünglich luftgefüllten Hohlräume eines Photonischen Kristalls mit Flüssigkristall gefüllt, ist eine Abstimmung der Bandlücke möglich. In welchem Ausmaß die unterschiedlichen Direktorfelder zur Abstimmbarkeit beitragen, ist exemplarisch an Silizium-Wafern mit unmodulierten und modulierten Poren dargelegt worden. Im ersten Fall ist eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie möglich. Im Gegensatz dazu konnten im Fall modulierter Poren die optischen Eigenschaften nur mit unzureichender Genauigkeit beschrieben werden, weil die verwendeten Silizium-Wafer inhomogen geätzt waren.

Die abschließende Studie eines cholesterischen Kontaktpräparats hatte zunächst die Erzeugung und Analyse von Defektstrukturen zum Inhalt. Mit dem FCPM-Verfahren konnten $\lambda^{-1/2}$ $\lambda^{+1/2}$ Defekte nachgewiesen werden, deren Ursache im Konzentrationsgradienten des zugesetzten chiralen Dotierstoffs zu finden ist. Der zweite Aspekt bestand in der Erklärung der Farben, die bei planarem Direktorprofil in den Domänen gleicher Ganghöhe auftreten. Hier konnte mit Hilfe der Berreman-Methode eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Spektren erzielt werden.

Die vorgestellten Forschungsergebnisse können die Leistungsfähigkeit der angewandten Methoden nur exemplarisch beleuchten. Daher sind für Forschungsprojekte, die inhaltlich an die vorliegende Arbeit anknüpfen, weitere Zielvorgaben denkbar.

Im Experimententeil konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, eine einheitliche axiale Helixorientierung über große Bereiche eines Silizium-Wafers mit modulierten Poren herzustellen. Licht, das entlang der Porenachse propagiert, erfährt damit eine zweifache Modulation des Brechungsindex. Die Messung und Berechnung der optischen Eigenschaften eines derartigen Systems stellt eine interessante Herausforderung dar.

Eine weitere reizvolle Themenstellung besteht in der experimentellen und theoretischen Untersuchung von Direktorfeldern in den Hohlräumen von dichtesten Kugelpackungen. Hier dürfte der Einsatz von Laserpinzetten und relativ großen Kugeln nötig sein, um die experimentellen Schwierigkeiten möglichst gering zu halten.

Auf dem Gebiet der Direktorfelder um anisotrope Partikel wurde das Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops noch nicht ausgereizt. Die Untersuchung von Direktorfeldern um Nanodrähte oder vergleichbarer Materialien kommt hier in Betracht, ebenso die Verwendung einer cholesterische Matrix. Insbesondere aufgrund der Möglichkeit zu dreidimensionalen Untersuchungen bieten sich dem FCPM-Verfahren hier vielfältige Einsatzmöglichkeiten.

7 Anhang

7.1 Symbol-Verzeichnis

Schreibweise:

Skalare *kursiv*, Vektoren **fett**, Tensoren **fett** und aufrecht

Indexkonvention für Vektor- und Tensorkomponenten:

- Es wird durchgängig die Indexkonvention nach Einstein angewandt, d.h. über gleichlautende Indizes ist zu summieren.
- Die Indizes laufen von 1 bis 3 und stehen für die drei Raumachsen x, y, z .
- Indizes oder Variablennamen hinter einem Komma kennzeichnen partielle Ableitungen nach der jeweiligen Koordinate bzw. Variable.

B	magnetische Induktion
<i>D</i>	Dichroitisches Verhältnis
D	elektrische Verschiebungsdichte
<i>d</i>	Dimensionalität des betrachteten Systems bzw. Porendurchmesser
E	elektrische Feldstärke
f_D, f_T, f_G	Freie Deformations-, Temperatur- und Gesamt-Energiedichte
f_E, f_R	Freie elektrische Feld- und Oberflächen-Energiedichte
F_D, F_T, F_G	Freie Deformations-, elektrische Feld-, Temperatur- und Gesamtenergie
F_E, F_R	Freie elektrische Feld- und Oberflächenenergie
H	magnetische Feldstärke
<i>I</i>	Intensität
I	Einheitstensor
j	elektrische Verschiebungsstromdichte
k	Wellenvektor ($ \mathbf{k} = 2\pi/\lambda$)
K_i, k_i, k_{ij}	elastische Konstanten
<i>m</i>	Defektstärke
M	Übergangsdipolmoment
n bzw. n(r)	nematischer Direktor bzw. Direktorfeld
N	nematische Phase

N^*	cholesterische Phase
\mathbf{N}	Normalenvektor auf einer Oberfläche
n_o, n_e, n_{eff}	ordentlicher, außerordentlicher und effektiver Brechungsindex
Δn	optische Anisotropie
p	Ganghöhe eines cholesterischen Flüssigkristalls
\mathbf{P}	Polarisationsrichtung
q	Chiralität ($q = 2\pi/p$)
\mathbf{Q}	Ausrichtungstensor
\mathbf{r}	Ortsvektor
S	skalarer Ordnungsgrad
$\text{sp}(\dots)$	Spur einer Matrix
T_{NI}	Übergangstemperatur nematisch - isotrop
V	elektrisches Potential
W	molekulare Verankerungsenergie
γ_l	Rotationsviskositätskoeffizient
δ_{ij}	Kroneckersymbol
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Dielektrizitätstensor
ε_0	elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_{ }, \varepsilon_{\perp}$	relative Dielektrizitätszahl parallel und senkrecht zum Direktor
ε_{ijk}	Permutationssymbol
$\Delta\varepsilon$	dielektrische Anisotropie
$\Delta\chi$	Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität
κ	Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33}/k_{11}
λ	Lichtwellenlänge
Λ	Lagrange-Multiplikator
φ	Drehwinkel des Direktors (Azimut-Winkel)
ϑ	Kippwinkel des Direktors (Polwinkel)

7.2 Abkürzungsverzeichnis

5CB	4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl
BTBP	N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid
CB15	4-(2-methyl)-4'-cyanobiphenyl
DMOAP	N,N-dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyl-trimethoxysilylchlorid
FCPM	<i>Fluorescence-Confocal-Polarizing-Microscopy</i>
FDTD	<i>Finite-Difference-Time-Domain</i>
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot(-Spektrometer)
HTP	<i>Helical Twisting Power</i>
IR	Infrarot
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Indiumzinnoxid)
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
MAP	N-methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan
MBBA	p-N-Methoxybenzyliden-p-n-butylanilin
NA	Numerische Apertur
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
P/A	Polarisator/Analysator
PM	Polarisationsmikroskopie
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop

7.3 Materialparameter des Flüssigkristalls 5CB

Da der Flüssigkristall 5CB in dieser Arbeit vielfach verwendet wurde, sollen an dieser Stelle seine Materialeigenschaften zusammengefasst dargestellt werden. Zu beachten ist, dass vor allem für die elastischen Konstanten die Literaturwerte teilweise erheblich voneinander abweichen.

Phasenfolge [108]: **Cr** 24 °C **N** 35,3 °C **Iso**

Brechungsindizes und Permittivitäten bei $T = 25$ °C und $\lambda = 515$ nm [108]:

$$n_e = 1,736 \quad n_o = 1,5442 \quad \varepsilon_{\parallel} = 19,7 \quad \varepsilon_{\perp} = 6,7$$

Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität [71]:

$$\Delta\chi = 2,8 \cdot 10^{-7}$$

elastische Konstanten [108]:

$$k_{11} = 0,64 \times 10^{-11} \text{ N} \quad k_{22} = 0,3 \times 10^{-11} \text{ N} \quad k_{33} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ N}$$

Rotationsviskosität bei $T = 24,5$ °C [109]:

$$\gamma_l = 0,1 \text{ Pa s}$$

Landau-de Gennes Parameter A, B, C, adaptiert aus [23]:

$$A = 1,95 \cdot 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3} \quad B = 7,2 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \quad C = 8,8775 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3}$$

Cauchy-Parameter für $T = 25,1$ °C (nematische Phase) bzw. $T = 36,1$ °C (isotrope Phase) [16]:

$$A_o = 1,5187 \quad B_o = 0,0016 \text{ } \mu\text{m}^2 \quad C_o = 0,0011 \text{ } \mu\text{m}^4$$

$$A_e = 1,6795 \quad B_e = 0,0048 \text{ } \mu\text{m}^2 \quad C_e = 0,0027 \text{ } \mu\text{m}^4$$

$$A_i = 1,5721 \quad B_i = 0,0021 \text{ } \mu\text{m}^2 \quad C_i = 0,0016 \text{ } \mu\text{m}^4$$

Vier-Parameter Modell für $\lambda = 589$ nm [17]:

$$A = 1,7674 \quad B = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (\Delta n)_0 = 0,3505 \quad \beta = 0,1889$$

7.4 Farbprofile der FCPM-Aufnahmen

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen FCPM-Aufnahmen sind mit der vom Hersteller des Mikroskops mitgelieferten Software angefertigt worden. Eine weitere Manipulation der Bilder in Hinsicht auf Kontrast, Sättigung, Helligkeit etc. fand nicht statt. Bis auf wenige Ausnahmen kam das in Abbildung 7.1 a) wiedergegebene Farbprofil zur Anwendung, dessen Farbverlauf von Schwarz über Braun und Orange nach Gelb führt. Nur in wenigen Ausnahmen (Kap. 5.1) wurde der einfache Schwarz-Rot Farbverlauf von Abbildung 7.1 b) herangezogen.

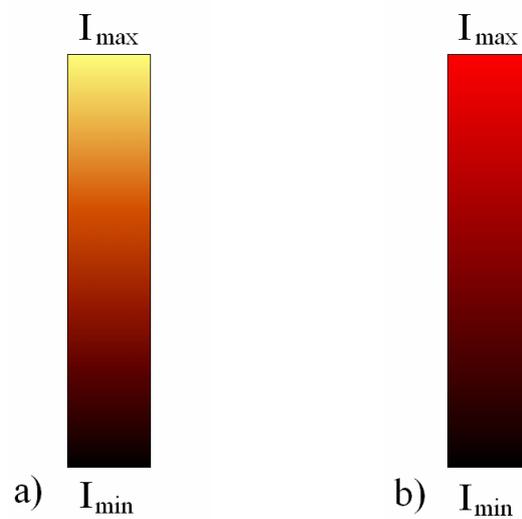


Abb. 7.1: Verwendete Farbprofile

7.5 Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriften-Artikel:

- G. MERTENS, T. RÖDER, H. MATTHIAS, S. SCHWEIZER, C. JAMOIS, R. WEHRSPHON, M. NEUBERT, H. MARSMANN, H.-S. KITZEROW: *Two- and Three-dimensional Photonic Crystals Made of Macroporous Silicon and Liquid Crystals*. Appl. Phys. Lett. 83(15), 3036-38 (2003)
- H. MATTHIAS, T. RÖDER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW, S. MATTHIAS, S. J. PICKEN: *Spatially periodic liquid crystal director field appearing in a photonic crystal templat.* Appl. Phys. Lett. 87, 241105 (2005)
- H.-S. KITZEROW, G. MERTENS, H. MATTHIAS, H. MARSMANN, R. B. WEHRSPHON, S. MATTHIAS, U. GÖSELE, S. FREY, H. FÖLL: *Director fields of nematic liquid crystals in tunable photonic crystals* (Invited Paper). Proc. SPIE 5926, 592605/1-10 (2005)
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Liquid crystal director fields in micropores of photonic crystals*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 9, 389-395 (2007)
- H.-S. KITZEROW, A. LORENZ, H. MATTHIAS: *Tunable photonic crystals obtained by liquid crystal infiltration*. Phys. Stat. Sol. (A) 204 (11), 3754-3767 (2007)
- K. A. PIEGDON, H. MATTHIAS, C. MEIER, H.-S. KITZEROW: *Tunable optical properties of photonic crystals and semiconductor microdisks using liquid crystals* (Invited Paper). Proc. SPIE (2008).
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Tunable photonic crystals made of macroporous silicon*. Advances in Optical Technologies, eingereicht (2008)

Buchartikel:

- H.-S. KITZEROW, A. LORENZ, H. MATTHIAS: *Tunable photonic crystals obtained by liquid crystal infiltration*. Kap. 12 (S. 221-239) in: *Nanophotonic Materials: Photonic Crystals, Plasmonics, Metamaterials*. Herausgegeben von R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW, K. BUSCH, Wiley-VCH, Weinheim (2008)

Poster:

- H. MATTHIAS, G. MERTENS, T. RÖDER, H.-S. KITZEROW: *Application of Liquid Crystals for Tunable Photonic Crystals*. DFG Kolloquium im SPP: Photonische Kristalle, Bad Honnef, 09.-11. 12. 2004
- H. MATTHIAS, G. MERTENS, R. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW, S. MATTHIAS: *Tunable 3D Photonic Crystals Made of Macroporous Silicon and Liquid Crystals*. 69. Jahrestagung der DPG, Berlin, 04.-09.03.2005
- H. MATTHIAS, H.-S. KITZEROW: *Photonic Crystals with Liquid Crystals*. Bunsentagung 2005, Frankfurt (Main), 05.-07.05.2005
- H. KITZEROW, H. MATTHIAS: *Director Fields and Optical Properties of Liquid Crystals in Photonic Crystals*. AMOP-Frühjahrstagung (DPG), Frankfurt, 13.-17.03.2006
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Director Fields and Transmission Spectra of Silicon-Based Photonic Crystals Filled with Cholesteric Liquid Crystals*. 34. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 29.-31.03.2006
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Cholesteric Liquid Crystal Director Fields in Micropores with Modulated Diameter*. DPG School on Physics - Photonic Crystals and Metamaterials, Bad Honnef, 17.-22.09.2006
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Liquid Crystal Director Fields in Micropores of Photonic Crystals*. Nanometa, Seefeld (Österreich), 8.-11.01.2007
- H. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW: *Cholesteric Liquid Crystal Director Fields in Micropores of Photonic Crystals*. 35. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Bayreuth, 21.-23.03.2007
- H. MATTHIAS, H.-S. KITZEROW: *Fluorescence Confocal Polarizing Microscopy: A Powerful Tool to Study Liquid Crystal Director Fields in the Vicinity of Microparticles*. Gordon Research Conference "Composites", Ventura (California, USA), 14.-17.01.2008
- H. MATTHIAS, H.-S. KITZEROW: *Studies of director fields around colloidal particles in a liquid crystal host*. 36. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Magdeburg, 12.-14.03.2008

8 Literaturverzeichnis

- [1] D. W. BERREMAN, S. MEIBOOM: *Tensor representation of Oseen-Frank strain energy in uniaxial cholesterics*. Phys. Rev. A 30, No. 4, 1955-1959 (1984)
- [2] D. W. BERREMAN: *Optics in stratified and anisotropic media: 4 4-matrix formulation*. J. Opt. Soc. Am. 62, 502 (1972)
- [3] A. BIRNER, R. B. WEHRSPHON, U. M. GÖSELE, K. BUSCH: *Silicon-Based Photonic Crystals*. Adv. Mat. **13**, 377-388 (2001)
- [4] K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPHON, H. FÖLL: *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*. Wiley-VCH, Berlin (2004)
- [5] S. V. SHIYANOWSKII, I. I. SMALYUKH, O. D. LAVRENTOVICH: *Computer Simulations and Fluorescence Confocal Polarizing Microscopy of Structures in Cholesteric Liquid Crystals*. in: O. D. LAVRENTOVICH ET AL. (Ed): *Defects in Liquid Crystals, Computer Simulations, Theory and Experiments*. 229-270, Kluwer Academic Publishers, Niederlande (2001)
- [6] S. DICKMANN: *Numerische Berechnung von Feld und Molekülausrichtung in Flüssigkristallanzeigen*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1994
- [7] H. MORI, E. C. GARTLAND, J. R. KELLY, P. J. BOS: *Multidimensional Director Modeling Using the Q Tensor Representation in a Liquid Crystal Cell and its Application to the π Cell with Patterned Electrodes*. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 135-146 (1999)
- [8] P. G. DE GENNES, J. PROST: *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford (1993)
- [9] I.-C. KHOO, S.-T. WU: *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. World Scientific Publishing, Singapore (1993)
- [10] S. KUMAR: *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (2000)
- [11] D. DEMUS, J. GOODBY, G. W. GRAY, H.-W. SPIESS, V. VILL (Ed): *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [12] M. KLEMAN, O. D. LAVRENTOVICH: *Soft matter physics*. Springer, New York (2003)
- [13] W. ZWETKOW: *Über die Molekularanordnung der anisotrop-flüssigen Phase*. Acta Physicochim. URSS **16**, 132 (1942)
- [14] F. REINITZER: *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*. Monatsh. Chem. **9**, 421 (1888)
- [15] H.-S. KITZEROW, C. BAHR (Ed): *Chirality in Liquid Crystals*. Springer-Verlag, New York (2001)
- [16] J. LI, S.-T. WU: *Extended Cauchy equations for the refractive indices of liquid crystals*. Journal of Applied Physics **95**, 896-901 (2004)
- [17] J. LI, S. GAUZA, S.-T. WU: *Temperature effect on liquid crystal refractive indices*. Journal of Applied Physics **96**, 19-24 (2004)
- [18] G. E. VOLOVIK, O. D. LAVRENTOVICH: *Topological dynamics of defects: boojums in nematic drops*. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **85**, 1997-2010 (1983)

- [19] N. D. MERMIN: *The topological theory of defects in ordered media*. Rev. Mod. Phys. **51**, 591-648 (1979)
- [20] J. PIERRON, A. BOUDET, P. SOPENA, M. MITOV, P. SIXOU: *Cholesteric textures observed by transmission electron microscopy in diffraction contrast*. Liquid Crystals **19**, 257-267 (1995)
- [21] S. SOMALINGAM: *Verbesserung der Schachtdynamik nematischer Flüssigkristalle für adaptive optische Anwendungen*. Dissertation, Universität Darmstadt, 2006
- [22] L. D. LANDAU: *Zur Theorie der Phasenumwandlungen*. Phys. Z. Sowjet. **11**, 26 (1937)
- [23] Y. ZHANG, D. B. CHUNG, B. WANG, P. J. BOS: *Alternative dynamics for the symmetric splay to bend transition in a nematic liquid crystal layer*. Liquid Crystals **34**, 143-152 (2007)
- [24] J. SCHILLING, F. MÜLLER, S. MATTHIAS, R. B. WEHRSPORN, U. GÖSELE, K. BUSCH: *Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore-diameter*. Appl. Phys. Lett. **78**, 1180- 1182 (2001)
- [25] J. SCHILLING: *Herstellung und optische Eigenschaften von 2D- und 3D-photonicen Kristallen*. Dissertation, elektronisches Dokument, ULB Sachsen-Anhalt (2003)
- [26] J. D. JOANNOPOULOS, R. MEADE, J. WINN: *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press (1995)
- [27] S. G. JOHNSON, J. D. JOANNOPOULOS: *Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis*. Optics Express, **8**, 173-190, (2001)
- [28] O. HESS, C. HERMANN, A. KLAEDTKE: *Finite-Difference Time Domain simulations of photonic crystal defect structures*. Phys. Stat. Sol. (a), **197**, 605-619 (2003)
- [29] E. YABLONOVITCH: *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059-2062 (1987)
- [30] J. G. GAY, B. J. BERNE: *Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential*. J. Chem. Phys. **74**, 3316-3319 (1981)
- [31] R. MEMMER: *Computer Simulation of Chiral Liquid Crystal Phases*. NIC Series, **9**, 325-334 (2002)
- [32] N. METROPOLIS, S. ULAM: *The Monte Carlo Method*. Journal of the American Statistical Association **44**, 335-341 (1949)
- [33] K. SCHIELE, S. TRIMPER: *Elastic constants of a nematic liquid crystal*. Phys. Stat. Sol. (B) **118**, 267-274 (1983)
- [34] O.D. LAVRENTOVICH: *Defects in Liquid Crystals: Surface and Interfacial Anchoring Effects*. In: H. ARODZ, J. DZIARMAGA, W.H. ZUREK (Ed.) *Patterns of Symmetry Breaking*. NATO Science Series, II. Mathematics, Physics, and Chemistry **127**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 161-195 (2003).
- [35] A. KILIAN, S. HESS: *Derivation and Application of an Algorithm for the Numerical Calculation of the Local Orientation of Nematic Liquid Crystals*. Z. Naturforsch., **44a**, 693-703, (1989)
- [36] G.-D. LEE, P. J. BOS, S. H. AHN, K. H. KIM: *Fast Q-tensor method for modeling the dynamics of defects in a liquid crystal director field*. Phys. Rev E **67**, 041715 (2003)

- [37] G. VERTOGEN, W. H. DE JEU: *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Springer-Verlag Belin Heidelberg (1988)
- [38] J. T. ODEN, T. STROUBOULIS, P. DEVLOO: *Adaptive finite element methods for the analysis of inviscid compressible flow*. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **59**, 327 (1986)
- [39] J. FUKUDA, M. YONEYA, H. YOKOYAMA: *Defect structure of a nematic liquid crystal around a spherical particle: Adaptive mesh refinement approach*. *Phys. Rev. E* **65**, 041709 (2002)
- [40] H. J. COLES: *Laser and Electric Field Induced Birefringence Studies on the Cyanobiphenyl Homologues*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49**, 67-74 (1978)
- [41] F. R. HUNG, O. GUZMAN, B. T. GETTELFINGER, N. L. ABBOTT, J. J. DE PABLO: *Anisotropic nanoparticles immersed in a nematic liquid crystal: Defect structures and potentials of mean force*. *Phys. Rev. E* **74** 011711 (2006)
- [42] G. BARBERO, L. R. EVANGELISTA: *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*. World Scientific, Singapore (2001)
- [43] R. C. JONES: *A new calculus for the treatment of optical systems I. Description and discussion of the calculus*. *J. Opt. Soc. Am.* **3**, 488-493 (1941)
- [44] I. ABDULHALIM: *Analytic propagation matrix method for linear optics of arbitrary biaxial layered media*. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 646-653 (1999)
- [45] C. BOHLEY: *Polarization Optics of Periodic Media*. Dissertation, Université de Neuchâtel (2004)
- [46] R. M. A. AZZAM, N. M. BASHARA: *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science, Amsterdam (1987)
- [47] I. I. SMALYUKH, S. V. SHIYANOVSKII, O. D. LAVRETOVICH: *Three-dimensional imaging of orientational order by fluorescence confocal polarizing microscopy*. *Chem. Phys. Lett.* **336**, 88-96 (2001)
- [48] X. S. XIE, J. K. TRAUTMAN: *Optical studies of single molecules at room temperature*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 441-480, (1998)
- [49] O. D. LAVRETOVICH: *Fluorescence confocal polarizing microscopy: Three-dimensional imaging of the director*. *Pramana - J. Phys.* **61**, 373-383 (2003)
- [50] <http://www.witec.de>, Stand: 10.10.2007
- [51] R. EELKEMA, M. M. POLLARD, J. VICARIO, N. KATSONIS, B. SERRANO RAMON, C. W. M. BASTIAANSEN, D. J. BROER, B. L. FERINGA: *Nanomotor rotates microscale objects*. *Nature* **440**, 163 (2006)
- [52] R. MEISTER, M.-A. HALLÉ, H. DUMOULIN, P. PIERANSKI: *Structure of the focal conic domain at the free surface*. *Phys. Rev. E* **54**, 3771-3782 (1996)
- [53] R. MEISTER, M.-A. HALLÉ, H. DUMOULIN, P. PIERANSKI: *The Anchoring of a Cholesteric Liquid Crystal at the free surface*. *J. II France* **6**, 827-844 (1996)
- [54] F.-H. KREUZER, D. ANDREWSKI, W. HAAS, N. HÄBERLE, G. RIEPL, P. SPES: *Cyclic Siloxanes with Mesogenic Side Groups*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, 345-378 (1991)

- [55] T. HUSER, T. LACOSTE, H. HEINZELMANN, H.-S. KITZEROW: *Scanning near-field optical microscopy of cholesteric liquid crystals*. J. Chem. Phys. **108**, 7876-7880 (1998)
- [56] T. RÖDER: *Untersuchungen mit Hilfe rastersondenmikroskopischer Verfahren*. Diplomarbeit, Universität Paderborn (1999)
- [57] T. RÖDER: *Rastersondenmikroskopie an flüssigkristallinen und heterogenen organischen Strukturen*. Dissertation, UB Paderborn (2004)
- [58] I. E. DZYALOSHINSKII: *Theory of disclinations in liquid crystals*. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **58**, 1443-1452, (1970)
- [59] P. E. CLADIS, M. KLEMAN: *Non-singular disclinations of strength $S = +1$ in nematics*. J. Phys. (Paris) **33**, 591-598 (1972)
- [60] C. WILLIAMS, P. PIERANSKI, P. E. CLADIS: *Non-Singular $S = +1$ Screw Disclination Lines in Nematics*. Physical Review Letters **29**, 90-92 (1972)
- [61] G. P. CRAWFORD, M. VILFAN, J. W. DOANE, I. VILFAN: *Escaped-radial nematic configuration in submicrometer-size cylindrical cavities: Deuterium nuclear-magnetic-resonance study*. Physical Review A, **43**, 835-842 (1991)
- [62] G. P. CRAWFORD, D. W. ALLENDER, J. W. DOANE: *Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities*. Physical Review A **45**, 8693-8708 (1992)
- [63] J. P. CRAWFORD, S. ZUMER: *Liquid Crystals in Complex Geometries*. Taylor & Francis, London (1996)
- [64] H. STARK: *Physics of Inhomogeneous Nematic Liquid Crystals: Colloidal Dispersions and Multiple Scattering of Light*. Habilitationsschrift, Stuttgart (1999)
- [65] V. M. PERGAMENSHCHIK: *Phenomenological approach to the problem of the K_{13} surfacelike elastic term in the free energy of a nematic liquid crystal*. Physical Review E **48**, 1254-1264 (1993)
- [66] V. M. PERGAMENSHCHIK: *Spontaneous deformations of the uniform ground state by the surfacelike elastic terms in a thin planar nematic layer*. Physical Review E **61**, 3936-3941 (2000)
- [67] S. KRALJ, S. ZUMER: *Saddle-Splay elasticity of nematic structures confined to a cylindrical capillary*. Physical Review E **51** 366-379 (1995)
- [68] M. SVETEC, S. KRALJ, Z. BRADAC, S. ZUMER: *Annihilation of nematic points defects: Pre-collision and post-collision evolution*. Eur. Phys. J. E **20**, 71-79 (2006)
- [69] G. D. LUCA, A. D. REY: *Point and ring defects in nematics under capillary confinement*. The Journal of Chemical Physics **127**, 104902 (2007)
- [70] S. V. BURYLOV: *Equilibrium configuration of a nematic liquid crystal confined to a cylindrical cavity*. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **112**, 1603-1629 (1997)
- [71] R. J. ONDRIS-CRAWFORD, G. P. CRAWFORD, S. ZUMER, J. W. DOANE: *Curvature-Induced Configuration Transition in Confined Nematic Liquid Crystals*. Phys. Rev. Lett. **70**, 194-197 (1993)
- [72] G. MERTENS: *Anwendung von Flüssigkristallen für abstimmbare photonische Kristalle*. Dissertation, UB Paderborn (2004)

- [73] D. ANDRIENKO, M. ALLEN: *Molecular simulation and theory of a liquid crystalline disclination core*. Phys. Rev. E **61**, 504-510 (2000)
- [74] D. ANDRIENKO: *On the theory and simulation of confined liquid crystals*. Dissertation, University of Bristol (2001)
- [75] I. VILFAN, M. VILFAN, S. ZUMER: *Defect structures of nematic liquid crystals in cylindrical cavities*. Physical Review A **43**, 6875-6880 (1991)
- [76] Z. BRADAC, S. KRALJ, S. ZUMER: *Molecular dynamics study of nematic structures confined to a cylindrical cavity*. Physical Review E **58**, 7447-7454 (1998)
- [77] R. B. MEYER, Phil. Mag. **27**, 405 (1973)
- [78] P. FABRE, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE, H. FINKELMANN: *Elastic Coefficients and Twist Viscosity in Side-Chain Mesomorphic Polymers*. Phys. Rev. Lett. **53**, 993-996 (1984)
- [79] K. BUSCH, S. JOHN: *Liquid-Crystal Photonic-Band-Gap Materials: The Tuneable Electromagnetic Vacuum*. Phys. Rev. Lett. **83**, 967-970 (1999)
- [80] S. W. LEONARD, J. P. MONDIA, H. M. VAN DRIEL, O. TOADER, S. JOHN, K. BUSCH, A. BIRNER, U. GÖSELE, V. LEHMANN: *Tuneable two-dimensional photonic crystals using liquid crystal infiltration*. Phys. Rev. B **61**, 2389-2392 (2000)
- [81] G. MERTENS, T. RÖDER, H. MATTHIAS, H. MARSMANN, H.-S. KITZEROW, S. L. SCHWEIZER, C. JAMOIS, R. B. WEHRSPHON, M. NEUBERT: *Two- and three-dimensional photonic crystals made of macroporous silicon and liquid crystals*. Appl. Phys. Lett. **83**, 3036-3038 (2003)
- [82] G. MERTENS, R. B. WEHRSPHON, H.-S. KITZEROW, S. MATTHIAS, C. JAMOIS, U. GÖSELE: *Tunable defect mode in a three-dimensional liquid crystal*. Appl. Phys. Lett. **87**, 241108 (2005)
- [83] R. J. ONDRIS-CRAWFORD, M. AMBROZIC, J. W. DOANE, S. ZUMER: *Pitch-induced transition of chiral nematic liquid crystals in submicrometer cylindrical cavities*. Phys. Rev. E **50**, 4773-4779 (1994)
- [84] M. AMBROZIC, S. ZUMER: *Chiral nematic liquid crystals in cylindrical cavities*. Phys. Rev. E **54**, 5187-5197 (1996)
- [85] P. E. CLADIS, A. E. WHITE, W. F. BRINKMAN: *The cholesteric defect structure near the smectic A transition*. J. Phys. (Paris) **40**, 325-335 (1979)
- [86] H.-S. KITZEROW, B. LIU, F. XU, P. P. CROOKER: *Effect of chirality on liquid crystals in capillary tubes with parallel and perpendicular anchoring*. Phys. Rev. E **54**, 568-575 (1996)
- [87] J. BEZIC, S. ZUMER: *Chiral nematic liquid crystals in cylindrical cavities*. Liquid Crystals **14**, 1695-1713 (1993)
- [88] M. J. STEPHEN, J. P. STRALEY: *Physics of liquid crystals*. Rev. Mod. Phys. **46**, 617-704 (1974)
- [89] A. KILIAN, A. SONNET: *On the Analysis of Twisted Director Configurations*. Z. Naturforsch. **50a**, 991-996 (1995)
- [90] J. PIERRON, V. TOURNIER-LASSERVE, P. SOPENA, A. BOUDET, P. SIXOU, M. MITOV: *Three-Dimensional Microstructure of a Polymer-Dispersed Liquid Crystal Observed by Transmission Electron Microscopy*. J. Phys. II France **5**, 1635-1647 (1995)

- [91] R. W. RUHWANDL, E. M. TERENTJEV: *Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal*. Phys. Rev. E **55**, 2958-2961 (1997)
- [92] P. POULIN, H. STARK, T. C. LUBENSKY, D. A. WEITZ: *Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids*. Science **275**, 1770-1773 (1997)
- [93] T. C. LUBENSKY, D. PETTEY, N. CURRIER, H. STARK: *Topological defects and interactions in nematic emulsions*. Phys. Rev. E **57**, 610-625 (1998)
- [94] I. MUSEVIC, M. SKARABOT, U. TKALEC, M. RAVNIK, S. ZUMER: *Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects*. Science **313**, 954-958 (2006)
- [95] J. FUKUDA, M. YONEYA, H. YOKOYAMA: *Nematic liquid crystal around a spherical particle: Investigation of the defect structure and its stability using adaptive mesh refinement*. Eur. Phys. J. E **13**, 87-98 (2004)
- [96] D. ANDRIENKO, M. P. ALLEN, G. SKACEJ, S. ZUMER: *Defect structures and torque on an elongated colloidal particle immersed in a liquid crystal host*. Phys. Rev. E **65**, 041702 (2002)
- [97] F. R. HUNG, O. GUZMAN, B. T. GETTELFINGER, N. L. ABBOTT, J. J. DE PABLO: *Anisotropic nanoparticles immersed in a nematic liquid crystal: Defect structures and potentials of mean force*. Phys. Rev. E **74**, 011711 (2006)
- [98] C. LAPOINTE, A. HULTGREN, D. M. SILEVITCH, E. J. FELTON, D. H. REICH, R. L. LEHENY: *Elastic Torque and the Levitation of Metal Wires by a Nematic Liquid Crystal*. Science **303**, 652-655 (2004)
- [99] C. LAPOINTE, N. CAPPALLO, D. H. REICH, R. L. LEHENY: *Static and dynamic properties of magnetic nanowires in nematic fluids*. Journal of Applied Physics **97**, 10Q304 (2005)
- [100] G. LIAO, I. I. SMALYUKH, J. R. KELLY, O. D. LAVRENTOVICH, A. JAKLI: *Elektrorotation of colloidal particles in liquid crystals*. Phys. Rev. E **72**, 031704 (2005)
- [101] H. TAKEDA, K. YOSHINO: *Coupling of the TE and TM modes of electromagnetic waves in two-dimensional photonic crystals with surface defects of liquid crystals*. Phys. Rev. E **68**, 046602 (2003)
- [102] G. GHOSH: *Temperature dispersion of refractive indices in semiconductors*. J. Appl. Phys. **79**, 9388-9389 (1996)
- [103] D. F. EDWARDS, E. OCHOA: *Infrared refractive index of silicon*. Applied optics **19**, 4130-4131 (1980)
- [104] A. BIRNER: *Optische Wellenleiter und Mikroresonatoren in zweidimensionalen Photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium*. Dissertation, elektronisches Dokument, ULB Sachsen-Anhalt (2000)
- [105] S. MATTHIAS: *Herstellung und Charakterisierung von 3D-photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium*. Dissertation, elektronisches Dokument, ULB Sachsen-Anhalt (2005)
- [106] H. KELKER: *Konzentrationsbedingte Grandjean-Stufen Cholesterinischer Phasen*. Molecular Crystals and Liquid Crystals **15**, 347-361 (1972)
- [107] H. HAKEMI, P. P. VARANASI: *The determination of cholesteric pitch from the diffusion profile: A new experimental approach*. Liquid Crystals **1**, 63-71 (1986)

-
- [108] L. M. BLINOV, V. G. CHIGRINOV: *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. Springer, New York (1996)
- [109] S.-T. WU, C.-S. WU: *Experimental confirmation of the Osipov-Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals*. Phys. Rev. A 42, 2219-2227 (1990)