

**Monomere und polymere Pentain- und
Triphenylensysteme:**

**Beeinflussung der Struktur, der dynamischen, optischen
und elektrooptischen Eigenschaften durch chemische
Modifizierung und Nanostrukturierung**

Dissertation

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

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Jörg Kopitzke
aus
Stade

Marburg 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 04.07.2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.2000

Inhaltsverzeichnis

A	EINLEITUNG	1
1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Strukturen	2
1.2	Phasen.....	3
1.3	Der Glasübergang	5
1.4	Absorptions- und Lumineszenzprozesse	8
2	Zielsetzung, Systemauswahl und chemische Umsetzung	12
2.1	Zielsetzung	12
2.2	Systemauswahl und chemische Umsetzung.....	13
3	Meßmethoden	19
3.1	Differentialkalorimetrie (DSC)	19
3.2	Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS)	19
3.3	Dielektrische Relaxationsspektroskopie.....	21
B	ERGEBNISSE	23
1	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für ein System niedriger flüssigkristalliner Ordnung: Pentaine	23
1.1	Phasenverhalten.....	23
1.2	Optische Eigenschaften	30
1.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenz.....	34
1.4	Anwendungen.....	37
1.5	Zusammenfassung Pentaine	44
2	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für ein System mit hoher diskotischer Ordnung: Triphenylene.....	46
2.1	Thermodynamisches Verhalten	46
2.2	Struktur der ausgebildeten Phasen.....	47
2.3	Dynamisches Verhalten	50

2.4	Optische Eigenschaften	53
2.5	Anwendung	58
2.6	Zusammenfassung	60
3	Mikrostrukturierung	62
3.1	Einfluss der Schichtdicke	64
3.2	Einfluss des Substrats	64
3.3	Einfluss der Abkühlrate	65
3.4	Einfluss der PSA-Konzentration	65
3.5	Aufbau der Hexagone	66
3.6	Strukturbildungskinetik	70
3.7	Zusammenfassung	75
4	Nanostrukturierung über externes Confinement	77
4.1	Präparation	77
4.2	Thermodynamisches Verhalten	77
4.3	Struktur der ausgebildeten Phasen	79
4.4	Dynamik	88
4.5	Optische Eigenschaften	89
4.6	Zusammenfassung	91
5	Nanostrukturierung über Polymer-Dispersed Liquid Crystal (PDLC)	92
5.1	Präparation	92
5.2	Größe der ausgebildeten Strukturen	94
5.3	Thermodynamisches Verhalten	96
5.4	Struktur der ausgebildeten Phasen	96
5.5	Dynamik	99
5.6	Optische Eigenschaften	101
5.7	Anwendung	109
5.8	Zusammenfassende Diskussion der Confinement und der PDLC-Systeme ...	110
C	ZUSAMMENFASSUNG	112

D	EXPERIMENTELLER TEIL.....	115
1	Synthese	115
1.1	Synthese des Triphenylengerüsts.....	115
1.2	Synthese der Esterderivate.....	120
2	Präparationen und Messgeräte	122
2.1	Präparationen	122
2.2	Analysen.....	122
E	LITERATURVERZEICHNIS	126

A Einleitung

Der Einsatz von organischen Materialien im Bereich der Optik, Elektronik und Optoelektronik, wo bisher überwiegend anorganische Substanzen eingesetzt werden, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Zahlreiche organische Substanzen eignen sich aufgrund ihrer dynamisch-mechanischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften für den Einsatz als elektrischer Leiter, als photoleitende oder als lichtemittierende Schichten (z.B. in Fotokopierern [1,2] bzw. organischen LEDs [3,4] in Displays). Aufgrund der hohen Variationsmöglichkeiten organischer Moleküle lassen sich durch ein gezieltes Design ihrer chemischen Struktur die positiven Eigenschaften solcher funktionalisierter Substanzen optimieren und kombinieren. Demgegenüber ist eine derartige Feinabstimmung bei anorganischen Materialien nur sehr begrenzt möglich. Ein weiterer Vorteil ist die Umweltverträglichkeit organischer Materialien. Sie ist aufgrund der Möglichkeit des nahezu rückstandsfreien thermischen Recyclings hoch.

In jüngster Zeit gewinnt ein neuer Anspruch an die Materialien an Bedeutung: Die Strukturierbarkeit auf der Mikro- bis hinunter zur Nanometerskala. Optimal wäre bei der Mikro- und Nanostrukturierung eine spontane Selbststrukturierung/Organisation (Selfassembly). Häufig sind mit derartig kleinen Dimensionen einerseits Änderungen gerade der Eigenschaften verbunden, die diese Materialien für ihren Einsatz in dem jeweiligen Gebiet ausgezeichnet haben. Andererseits liegt darin auch eine neue Möglichkeit, die Eigenschaften der Materialien gezielt zu beeinflussen und zu optimieren.

Systeme, die eine ganze Reihe positiver Eigenschaften kombinieren, sind die erstmals 1889 von Lehmann beschriebenen Flüssigkristalle. Sie vereinen eine hohe strukturelle Ordnung, eine gute Verarbeitbarkeit, eine hohe mechanische Belastbarkeit im Glaszustand sowie ein hohes Maß zur Selbstorganisation. Zudem sind ihre Eigenschaften anisotrop.

Im Rahmen dieser materialforschungsorientierten Arbeit wurden diskotische (scheibenförmige) Flüssigkristalle mit für optische und elektronische Anwendungen interessanten Eigenschaften im Hinblick auf ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

untersucht. Es wurde die chemische und die mikroskopische Struktur variiert und die sich daraus ergebenden Effekte untersucht. Dabei standen das Phasenverhalten sowie die dynamischen, elektrischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften im Vordergrund. Im folgenden soll zunächst kurz auf die Struktur von Flüssigkristallen sowie die Theorie der betrachteten Eigenschaften eingegangen werden.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Strukturen

Flüssigkristalle (liquid crystals, LCs) vereinen ein hohes Maß an struktureller Ordnung mit der, je nach Grad der ausgebildeten Ordnung, Fluidität von Flüssigkeiten bzw. Wachsen. Die Ordnung liegt über der völligen Unordnung von Flüssigkeiten, aber unterhalb der perfekten Ordnung von Kristallen. Während in Flüssigkeiten weder eine Positions- noch eine Orientierungsfernordnung vorliegt, haben Kristalle sowohl eine dreidimensionale Positions-, als auch eine dreidimensionale Orientierungsfernordnung. Üblicherweise besitzen Kristalle auch eine definierte Molekülkonformation. Einen Spezialfall stellen plastische Kristalle dar, hier können die Moleküle auf ihren definierten Plätzen frei rotieren [5].

Flüssigkristalle sind mindestens durch eine eindimensionale Orientierungsfernordnung gekennzeichnet, die mit einer häufig niederdimensionalen Positionsfernordnung verknüpft sein kann [6]. Flüssigkristalline Phasen werden als Mesophasen bezeichnet (meso: gr. zwischen), da ihr Ordnungsgrad und Existenzbereich zwischen der isotropen und der kristallinen Phase liegt.

Eine anisometrische (*anisotrop geometrische*) Form der Moleküle oder Molekülaggregate ist Voraussetzung für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Die ersten bekannten Mesogene waren stäbchenförmige (kalamitische), es folgten 1977 scheibenförmige (diskotische) [7], brettartige (sanidische) sowie eine Reihe komplexerer Molekülformen (z. B. banana-shaped) [8,9]. In Abb. 1 ist eine Auswahl diskotischer Mesogene dargestellt. Der in der Regel starre anisometrische Kern des Mesogens wird meist von einer flexiblen Peripherie umgeben. Die einzelnen Mesogene können dabei als einzelne Monomere vorliegen, zu einem Hauptkettenpolymer verknüpft oder als Seitenkettenpolymer an ein Polymerrückgrat gebunden sein.

Der flüssigkristalline Zustand lässt sich auf unterschiedliche Weisen induzieren. In Mischsystemen, meist bestehend aus dem Mesogen und einem Lösungsmittel, über Variation des Mischungsverhältnisses (lyotrope LCs) oder häufiger in thermotropen LCs durch Variation der Temperatur. Da lyotrope Systeme technisch bisher sehr wenig Bedeutung erlangt haben und in dieser Arbeit ausschließlich thermotrope diskotische Systeme behandelt werden, wird auf lyotrope LCs nicht weiter eingegangen.

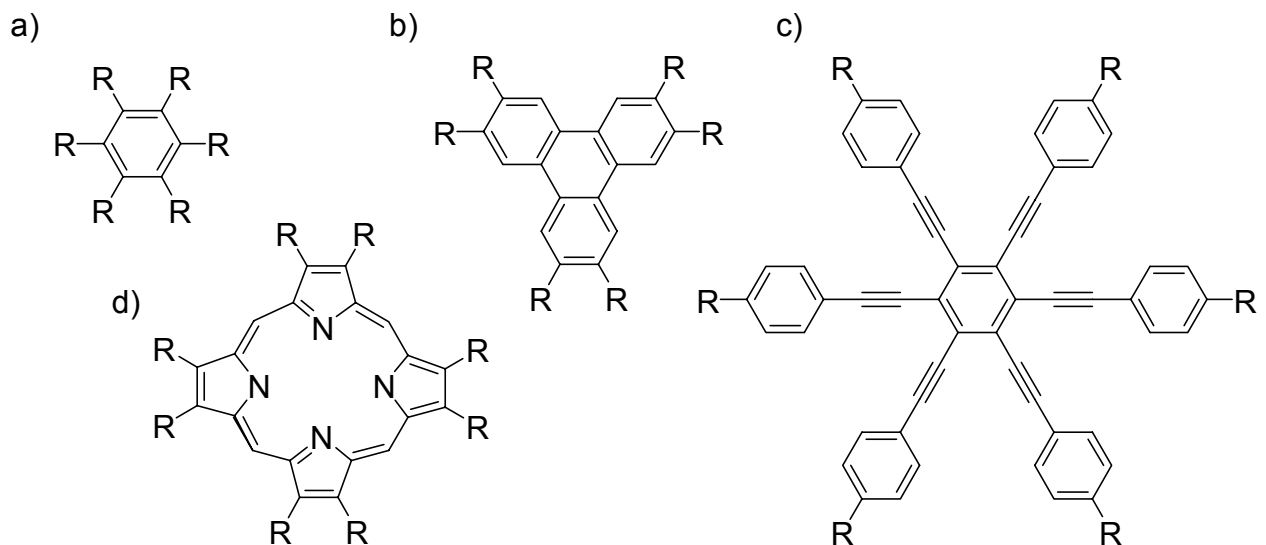
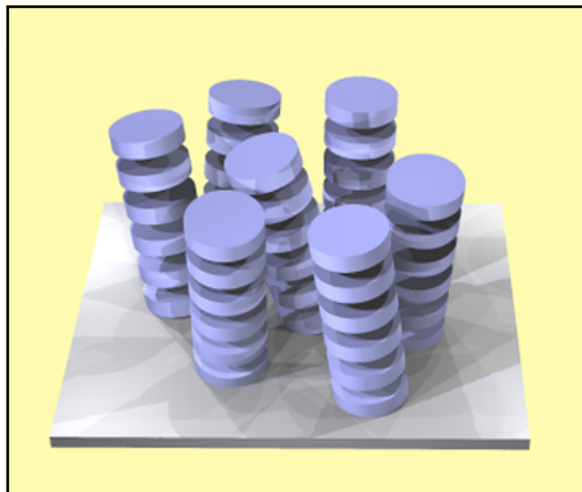


Abb. 1: Auswahl diskotischer Mesogene: a) Benzolderivate, b) Triphenylenderivate, c) Hexaalkinbenzoderivate, d) Porphyrinderivate. R = Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy

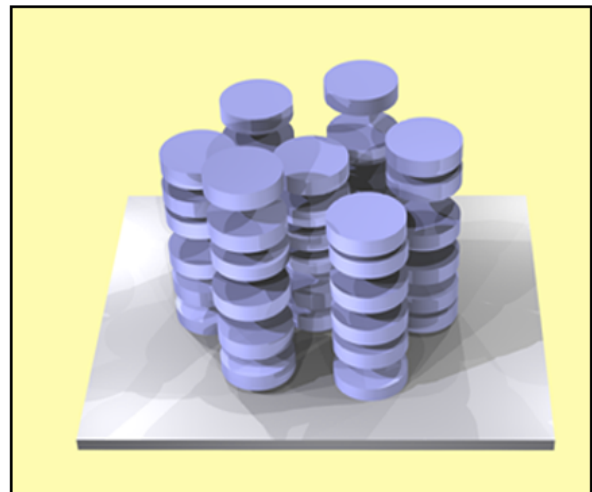
1.2 Phasen

Eine Auswahl der von Diskoten ausgebildeten und im Rahmen dieser Arbeit behandelten Phasen sind in Abb. 2 dargestellt. Die Ordnungsgrade decken den gesamten Bereich zwischen isotropen Flüssigkeiten und Kristallen ab. Im einfachsten Fall der diskotisch-nematischen Phase (N_D) besteht nur eine Orientierungsfernordnung. Die Moleküle können sich aber auch zu Kolumnen anordnen, die im einfachsten Fall lediglich eine Orientierungsfernordnung aufweisen (Col_N) [10], oder die auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sein können, z. B. einem hexagonalen. Man unterscheidet weiter die Ordnung der Moleküle innerhalb der Kolumnen. Der Abstand kann dabei regellos sein (disordered), wie im

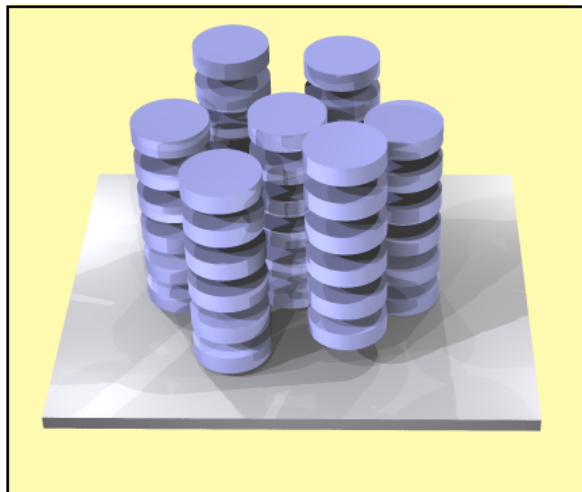
Fall der kolumnar-hexagonal ungeordneten Phase (Col_{hd}), oder gleichmäßig (ordered) bei der kolumnar-hexagonal geordneten Phase (Col_{ho}). Die Col_{ho} -Phase ist aber immer noch nur zweidimensional geordnet, da keine Korrelation der eindimensionalen Ordnung entlang einer Kolumne mit der zweidimensionalen der Kolumnen untereinander besteht.



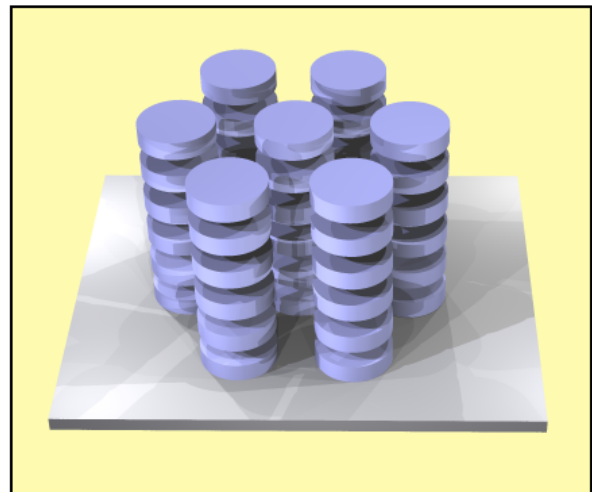
Col_N



Col_{hd}



Col_{ho}



Col_{hp}

Abb. 2: Auswahl diskotischer Phasen

Tritt nun zusätzlich noch die Korrelation von Molekülen benachbarter Kolumnen auf, ist der Flüssigkristall dreidimensional geordnet (Col_{hp}) [11]. Es handelt sich jedoch nicht um einen Kristall. Die Korrelationslänge ist deutlich geringer als die eines

Kristalls und den Molekülen verbleibt als Freiheitsgrad die in allen Mesophasen vorhandene Bewegung der ungeordneten flexiblen Molekülperipherie sowie die Rotation auf ihren Plätzen. In Anlehnung an die plastischen Kristalle werden solche Phasen als plastische flüssigkristalline Phasen bezeichnet.

Während in kristallinem Material (außer an präparativ sehr schwer zugänglichen Einkristallen) zwischen den einzelnen Kristalliten Korngrenzen auftreten, ist wegen der molekularen Beweglichkeit selbst ein hochviskoser, dreidimensional geordneter Flüssigkristall frei davon. An den Domänengrenzen kommt es zu einem Verbiegen der Kolumnen [12]. Korngrenzen wirken störend als mechanische Schwachpunkte, als Fallen bei elektrischem Transport und als Streuzentren bei optischen Anwendungen.

1.3 Der Glasübergang

Flüssigkristalline Materialien sind wie erwähnt leicht verformbar. Eingesetzt in technischen Bauteilen kann dies zu Problemen führen. Man benötigt die flüssigkristalline Ordnung mit all ihren daraus resultierenden Eigenschaften in einer mechanisch belastbaren Form. Dieser Zustand ist in flüssigkristallinen Gläsern realisiert [5]. Beim Abkühlen einer Substanz nimmt die Viskosität stetig zu, was zu einer Verlangsamung molekularer Bewegungsprozesse führt. Findet keine Kristallisation statt, weil bei der Kristallisationstemperatur die Bewegungsprozesse bereits zu langsam sind, so erstarrt die Substanz und es entsteht ein festes Glas. Da die Bewegungsprozesse im Glas eingefroren sind, kann sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht einstellen und es bleibt die an der Glastemperatur ausgebildete Ordnung erhalten. Ein flüssigkristallines Glas besitzt daher alle positiven Eigenschaften eines Flüssigkristalls und kombiniert sie mit der für technische Anwendungen wichtigen mechanischen Stabilität.

Es existieren diverse Theorien zum Verglasungsprozess, die diesen aber alle nur in Grenzen befriedigend beschreiben. Eine Modellvorstellung geht auf das freie Volumen zurück. Die Abnahme des freien Volumens mit sinkender Temperatur erschwert Molekülen die Bewegung auf einen anderen, zuvor freien, Platz [13]. Eine andere betrachtet die Bewegung zunehmend größerer korrelierter Bereiche [14] und die Modenkopplungstheorie die zunehmende Kopplung von Relaxationsmoden [15].

Es gibt verschiedene Definitionen der exakten Lage der Glastemperatur. Über die Viskosität wird sie als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität den Wert von 10^{12} Pa·s erreicht. Dies entspricht ca. der durch kalorimetrische Messungen bestimmten Glastemperatur bei einer Heiz/Kühlrate von 10 K/min, die die sprunghaften Änderungen der Wärmekapazität am Glaspunkt ausnutzt oder der mittels dynamischer Messungen bestimmten Temperatur, bei der die Relaxationszeit 10^{-2} Hz beträgt.

Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Die phänomenologische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ gelingt häufig durch die Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung [16, 17,18] oder die mathematisch äquivalente nach Williams, Landel und Ferry benannte WLF-Gleichung [19]:

$$\log \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{C_1/(T_2 - T_1)}{C_2 + (T_2 - T_1)} \quad \text{Gl. A-1}$$

Dabei ist τ_1 die Relaxationszeit bei der Glastemperatur T_1 . T_2 , C_1 und C_2 sind Anpassungsparameter, die mit dem Bruchteil des freien Volumens und seinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten verknüpft sind.

Die Beschreibung gelingt aber nicht immer mit der WLF-Gleichung. Es gibt Gläser, bei denen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der Arrhenius-Gleichung

$$\tau \propto e^{-E_A/T} \quad \text{Arrhenius-Gleichung} \quad \text{Gl. A-2}$$

mit konstanter Aktivierungsenergie E_A gehorcht. Glasbildner, die der WLF-Gleichung gehorchen, nennt man fragile Gläser, im Gegensatz zu thermisch aktivierten, den starken Gläsern.

In Abb. 3 sind für verschiedene Materialien die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, die der Relaxationszeit proportional ist, aufgetragen. Um die Substanzen mit unterschiedlichen Glastemperaturen besser miteinander vergleichen zu können,

wurde auf die jeweilige Glastemperatur normiert. Organische Gläser sind üblicherweise schwache Gläser, Arrhenius-Verhalten zeigen dagegen häufig anorganische Gläser, die Netzwerke mit kovalenten Bindungen ausbilden (wie z. B. SiO_2).

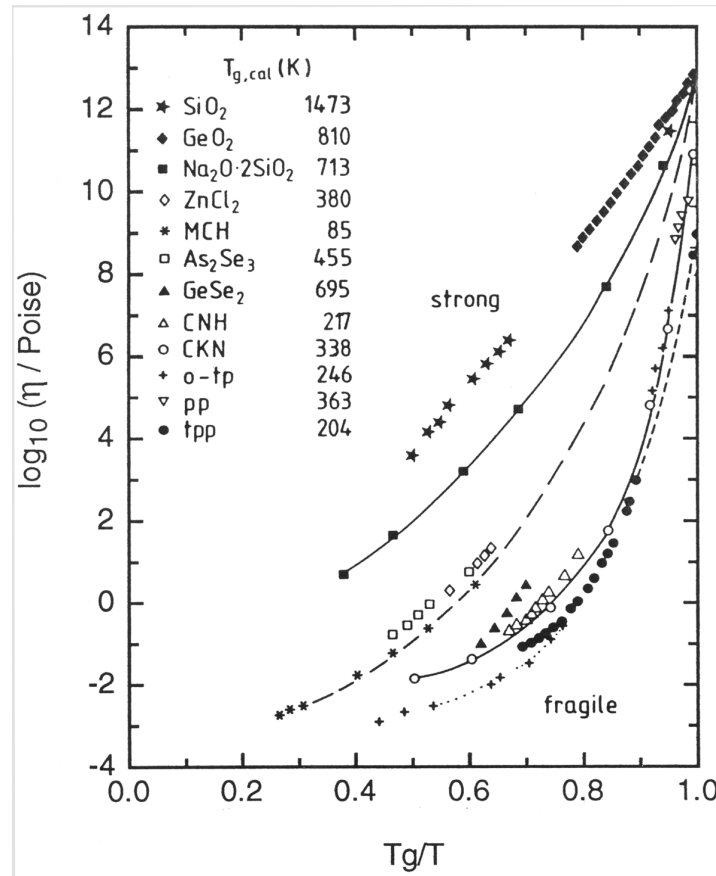


Abb. 3: Angell-Plot aus [20] für verschiedene Glasbildner (MCH = Methylcyclohexan, o-tp = ortho-Terphenyl, pp = Phenolphthalein, tpp = Triphenylphosphit, CKN = $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$, CNH = $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

1.4 Absorptions- und Lumineszenzprozesse

Einige mögliche technische Anwendungen von flüssigkristallinen Materialien liegen im Bereich der Optoelektronik. So sind Anwendungen als photoleitende Filme in Laserdruckern und Fotokopierern, oder als lichtemittierende Schichten in organischen LEDs möglich. In solchen Anwendungen sind die Absorption bzw. die Emission von Photonen von besonderer Bedeutung.

1.4.1 Absorption

Von der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand der absorbierenden Moleküleinheit hängt die Wellenlänge ab, die ein Photon haben muss um absorbiert zu werden. In gleichem Maße wird umgekehrt die Emissionswellenlänge bestimmt. Die Lage der Niveaus wird beeinflusst von der chemischen Struktur des betreffenden Moleküls und dessen Wechselwirkungen mit der Umgebung. Die Änderung der Wechselwirkungen kann durch einen anderen Ordnungsgrad oder eine völlig andere Umgebung (Lösungsmittel) induziert werden.

Da die Wechselwirkungen aber zeitlich wie räumlich gewissen Fluktuationen unterworfen sind, existiert eine energetische Verteilung der Zustände, so dass die Energie, die ein Photon haben darf, auch eine gewisse Unschärfe besitzt. Die energetische Unordnung ist in der Regel in Kristallen mit streng definierten Zuständen und in Lösungen mit isolierten Einzelmolekülen geringer als in der Mesophase oder isotropen Flüssigkeit.

1.4.2 Photolumineszenz

Bei der Absorption eines Photons werden Exzitonen (energiereiche, angeregte Elektron-Loch-Paare) gebildet, die auf verschiedenen Wegen relaxieren und dabei ihre Energie an die Umgebung abgeben können: Sie können direkt unter Abgabe eines Photons (Photolumineszenz, PL) mit der Energie $h \cdot \nu$ in den Grundzustand übergehen, oder das Exziton geht zunächst in niedriger gelegene Energieniveaus über. Diese Niveaus können durchaus räumlich vom Ursprungsort des Exzitons getrennt sein; durch Transportprozesse können die Exzitonen durch das Material wandern, bis sie auf niedrig gelegene Niveaus, sogenannte Potenzialmulden oder

Fallen („traps“) treffen. Diese können von strukturellen Defekten, Molekülaggregaten oder Fremdmolekülen gestellt werden. Die Transportprozesse werden geprägt von der Ordnung des Materials sowie der Anordnung der Moleküle zueinander. Insbesondere kolumnare Anordnungen ermöglichen gute Wechselwirkungen zwischen Molekülen und daher verbesserte, zum Teil anisotrope Transporteigenschaften.

Die dritte Möglichkeit ist der strahlungslose Zerfall, bei dem die Energie in Form von Schwingungs- oder Rotationsenergie abgegeben wird (internal conversion). Auch hier haben die „traps“ eine tragende Rolle, da der strahlungslose Zerfall häufig an solchen Zentren stattfindet. Dieser Prozess steht häufig in Konkurrenz zum strahlenden Übergang.

Lebensdauer

Bei idealer störungsfreier Lumineszenz relaxiert das Exziton strahlend aus einem Singulett-Zustand schnell (Lebensdauer typischerweise im Nanosekundenbereich) in den Grundzustand. Das Abklingen dieser sogenannten Fluoreszenz folgt dabei einem exponentiellen Gesetz erster Ordnung. Das Exziton kann jedoch auch in eine Potenzialfalle geraten und von dort strahlungslos relaxieren.

Geht das Exziton in einen Triplett-Zustand über (intersystem crossing), kann es dort sehr lange verbleiben, da der weitere Übergang in den Singulett-Zustand verboten ist. Dies kann zu einer sehr langen Lumineszenzlebensdauer (bis zu Sekunden) führen, die dann Phosphoreszenz genannt wird.

Die letztgenannten Relaxationswege führen dazu, dass das Abklingen der Fluoreszenz nur noch durch einen exponentiellen Abfall höherer Ordnung angepasst werden kann, weil sich mehrere konkurrierende Relaxationsprozesse überlagern. Aus dem Abklingen der Lumineszenz lassen sich also Aussagen über Transport- und exzitonische Relaxationsprozesse von Substanzen gewinnen.

1.4.3 Elektrolumineszenz

Neben der diskutierten Absorption von Photonen können Exzitonen auch durch Rekombination von mittels Anlegen einer elektrischen Spannung injizierten Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) entstehen (schematische Darstellung siehe Abb. 4). Die weiteren Prozesse sind die gleichen wie bei der Photolumineszenz, da sie unabhängig von der Vorgeschichte der Exzitonen verlaufen. Das Emissionsspektrum der Elektrolumineszenz (EL) kann sich trotzdem etwas von dem der PL unterscheiden, da die Ladungsträger vor der Rekombination auf ihrem Weg durch das Material auf viele Potenzialmulden und Fallen treffen, wo sie sich bevorzugt aufhalten, so dass die Rekombination vermehrt dort stattfindet. Dies führt neben einer möglichen Verschiebung des Spektrums auch zu mehr strahlungslosen Rekombinationen. Dies ist mit ein Grund, weshalb die Quantenausbeuten der EL in der Regel deutlich niedriger als die der PL sind. Hauptursache für die niedrigen Ausbeuten sind jedoch spinstatistische Gründe: Nur ein Viertel der entstehenden Exzitonen sind potentiell strahlende Singulett-Exzitonen.

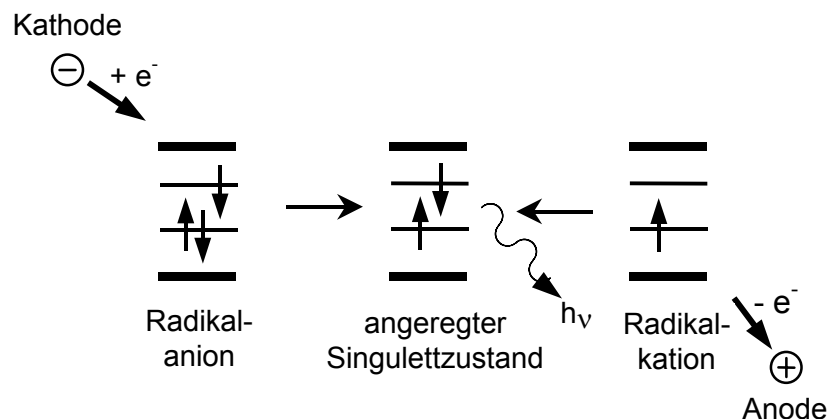


Abb. 4: Schematische Darstellung der Entstehung von Elektrolumineszenz

Technisch genutzt wird die Elektrolumineszenz in LEDs. Dabei haben aus organischen Substanzen aufgebaute LEDs (OLEDs) eine Reihe von Vorteilen gegenüber aus anorganischen Materialien aufgebauten. So lässt sich durch die Wahl eines Chromophors oder das Ausnutzen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen die Emissionswellenlänge in einem großen Bereich durchstimmen [21], das Material ist flexibel und enthält keine toxischen und schwer entsorgbaren Schwermetalle.

Optimierungsnotwendig sind aber weiterhin die Lebensdauer der LED und die Quantenausbeute. Die Gründe dafür sind, dass bei den zur Ladungsträgerinjektion notwendigen Feldstärken die geeigneten organischen Materialien häufig elektrisch irreversibel oxidiert werden und dass die Ladungsträger häufig aneinander vorbei das Material passieren. Zur Zeit werden viele Anstrengungen unternommen, um diese Schwachpunkte zu verbessern. Zum Beispiel lässt sich durch einen gezielten Mehrschichtaufbau eine Ladungsträgersorte an der Grenzschicht anreichern, so dass eine Rekombinationszone geschaffen wird [22]. Aber auch spezielle Beschichtungen der Elektroden mit Nanopartikeln sind vielversprechend [23].

Abb. 5 zeigt schematisch den Aufbau sowie die Energieniveaus einer Einschicht-OLED. ITO steht für Indium-Zinn-Oxid. Im folgenden wird für die OLEDs die Abkürzung LED verwendet, da im weiteren ausschließlich OLEDs diskutiert werden.

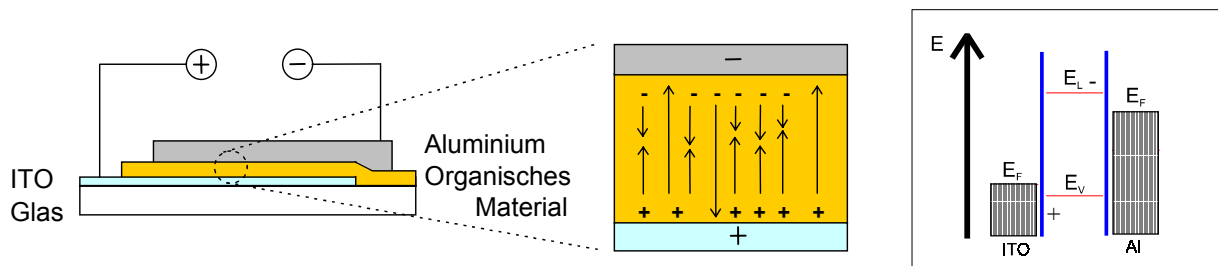


Abb. 5: schematischer Aufbau und Lage der Energieniveaus einer organischen Einschicht-LED. E = Energie, Indizes L = Leitungsband und V = Valenzband des organischen Materials, F = Fermi-Niveau

2 Zielsetzung, Systemauswahl und chemische Umsetzung

2.1 Zielsetzung

Die makroskopischen Eigenschaften wie Absorption und Emission von Licht, mechanisches sowie thermisches Verhalten und die elektrischen bzw. elektrooptischen Eigenschaften werden primär von der Substanzklasse beeinflusst. So verleihen bestimmte funktionelle chemische Gruppen den Materialien charakteristische Eigenschaften. Zum Beispiel bewirken ausgedehnte π -Systeme optische Eigenschaften im sichtbaren Bereich, eine Konjugation entlang einer Polymerkette elektrische Leitfähigkeit etc.. Darüber hinaus lassen sich aber durch gezielte Variation der Struktur um diese funktionellen Gruppen herum, oder geringe Variationen der Gruppen selber die Eigenschaften kontrollieren. Es war daher das Ziel dieser Arbeit, solche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu untersuchen. Dabei standen zunächst einmal das Phasenverhalten sowie das Unterdrücken der Kristallisation bzw. hohe Glastemperaturen im Vordergrund. Dies sollte zum einen an einem relativ ungeordneten, zum anderen an einem sehr hoch geordneten flüssigkristallinen System untersucht werden. Über das Phasenverhalten und die ausgebildete Ordnung sollte weiter Einfluss auf das optische, elektrische und elektrooptische Verhalten genommen werden. Diese für technische Anwendungen wichtigen veränderten Eigenschaften sollten praktisch in der Präparation von LEDs ausgenutzt werden.

Es wird für zahlreiche Anwendungen zunehmend wichtiger, die Materialien auf der Mikro- bis hinunter zu molekularen Dimensionen auf der Nanometerskala strukturieren zu können. Beispiele sind flüssigkristalline Gele [24] oder polymerdispergierte Filme als photoleitende Schichten in Fotokopierern und Laserdruckern[1,2]. Daher sollten Wege gefunden werden, möglichst über Selfassembly eine solche Strukturierung zu erreichen. Die bisherigen Experimente an „nanoconfined“ flüssigkristallinen Materialien haben sich auf kalamitische Systeme konzentriert. Diese Arbeit ist die erste, die diskotische Systeme untersucht. Es ist bekannt, dass die räumliche Einschränkung (Confinement) von Materialien in Nano-Dimensionen drastische Änderungen des Ordnungsgrades, des Phasenverhaltens und der Dynamik [25-35] nach sich ziehen kann. Es konnte vermutet werden, dass

auch optische und elektrische Eigenschaften beeinflusst werden. Die Kenntnis der Confinementeffekte ermöglicht eventuell die Kontrolle von makroskopischen Materialeigenschaften. Daher wurde an dem hochgeordneten System zunächst untersucht, welche Auswirkungen die Nanostrukturierung, erzielt über ein externes Confinement, auf die Eigenschaften der Materialien hat. Weiteres Ziel war es, auch für die Nanostrukturierung eine Selfassembly-Route zu finden. Anschließend sollten auch an diesem System die sich daraus ergebenden Effekte untersucht und in der optimierten Präparation von LEDs angewendet werden.

2.2 Systemauswahl und chemische Umsetzung

Triphenylene und Multiinderivate sind bekannt dafür, dass sie stabile Mesophasen ausbilden und gemeinsam nahezu den gesamten Bereich der Ordnung zwischen Flüssigkeit und Kristall abdecken. Dabei kombinieren sie zum Teil interessante optische und elektronische Eigenschaften, wie Photo- und Elektrolumineszenz, sowie gute Lochleitfähigkeit [36,37]. Sie sind in zahlreichen Lösungsmitteln gut löslich, in der Schmelze niedrigviskos und mit vielen Fremdstoffen homogen mischbar. Zudem sind sie synthetisch mit einem vertretbaren Arbeitsaufwand zugänglich. Sie eignen sich daher ausgesprochen gut für die angestrebten Untersuchungen.

2.2.1 Pentaenderivate

Als Modellsubstanzen für die Untersuchungen an dem flüssigkristallinen System niedriger Ordnung wurden Pentaenderivate gewählt. Pentaenderivate bilden häufig diskotisch-nematische oder kolumnar-nematische Phasen aus. Auch die Induktion von hexagonal-kolumnaren Phasen ist zum Teil geglückt [38], ist aber nicht die Regel. Die Neigung zur Kristallisation ist bei Pentainen noch deutlich ausgeprägt, die Symmetrie ist hoch. Es wurden zwei lateral unterschiedlich substituierte Pentaingrundgerüste gewählt, die im weiteren mit Dis abgekürzten Methoxyverbindungen und die mit DisHex abgekürzten Hexyloxypentaine (siehe Abb. 6). Es wurden unterschiedliche Monomere untersucht, bei denen der Substituent von klein und polar bis sperrig und unpolar variiert. Die Strukturformeln aller untersuchten monomeren Pentaine sind in Abb. 6 dargestellt. Als polymere Verbindungen wurden die homopolymerisierten bzw. mit Ethylmethacrylat (im Einbaumolverhältnis Diskot :

EMA = 1 : 3.9) copolymerisierten Methacrylatderivate gewählt (siehe Abb. 7). Bei Polymeren ist im allgemeinen die Tendenz zur Kristallisation vermindert.

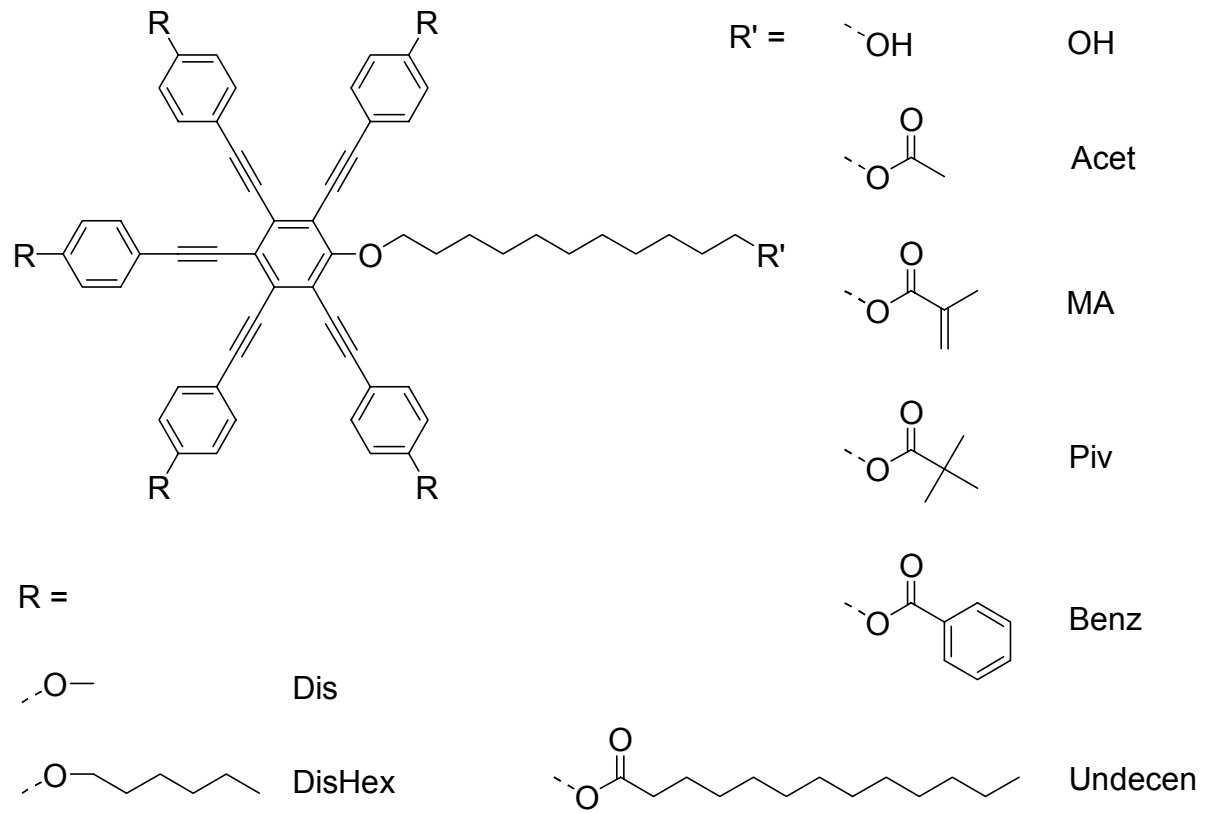


Abb. 6: Untersuchte monomere Pentainderivate

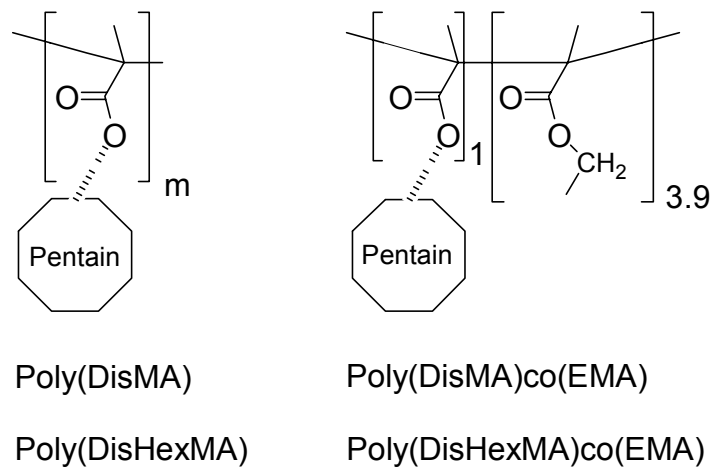


Abb. 7: Untersuchte polymere Pentainderivate

Die Pentainderivate wurden von Bianka Paul (AK Prof. Heitz der Philipps-Universität Marburg) synthetisiert und sind in Zusammenarbeit mit ihr untersucht worden. Der dreistufige Syntheseweg soll hier nur skizziert werden, Details sind in [39,40] nachzulesen.

Zunächst werden die mit Schutzgruppen versehenen Ethinylseitenarme PA des Multiins in einer Kreuzkupplungsreaktion und der substituierte zentrale Phenylkern PB in einer nukleophilen Substitutionsreaktion dargestellt. Anschließend folgt eine Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion zum Pentain DisOH bzw. DisHexOH, in der gleichzeitig die Schutzgruppen entfernt werden.

Die Veresterung zu den einzelnen Derivaten erfolgt mit den entsprechenden Säurechloriden nach Wheeler. Die Polymerisation zu den Seitenkettenpolymeren geschah radikalisch.

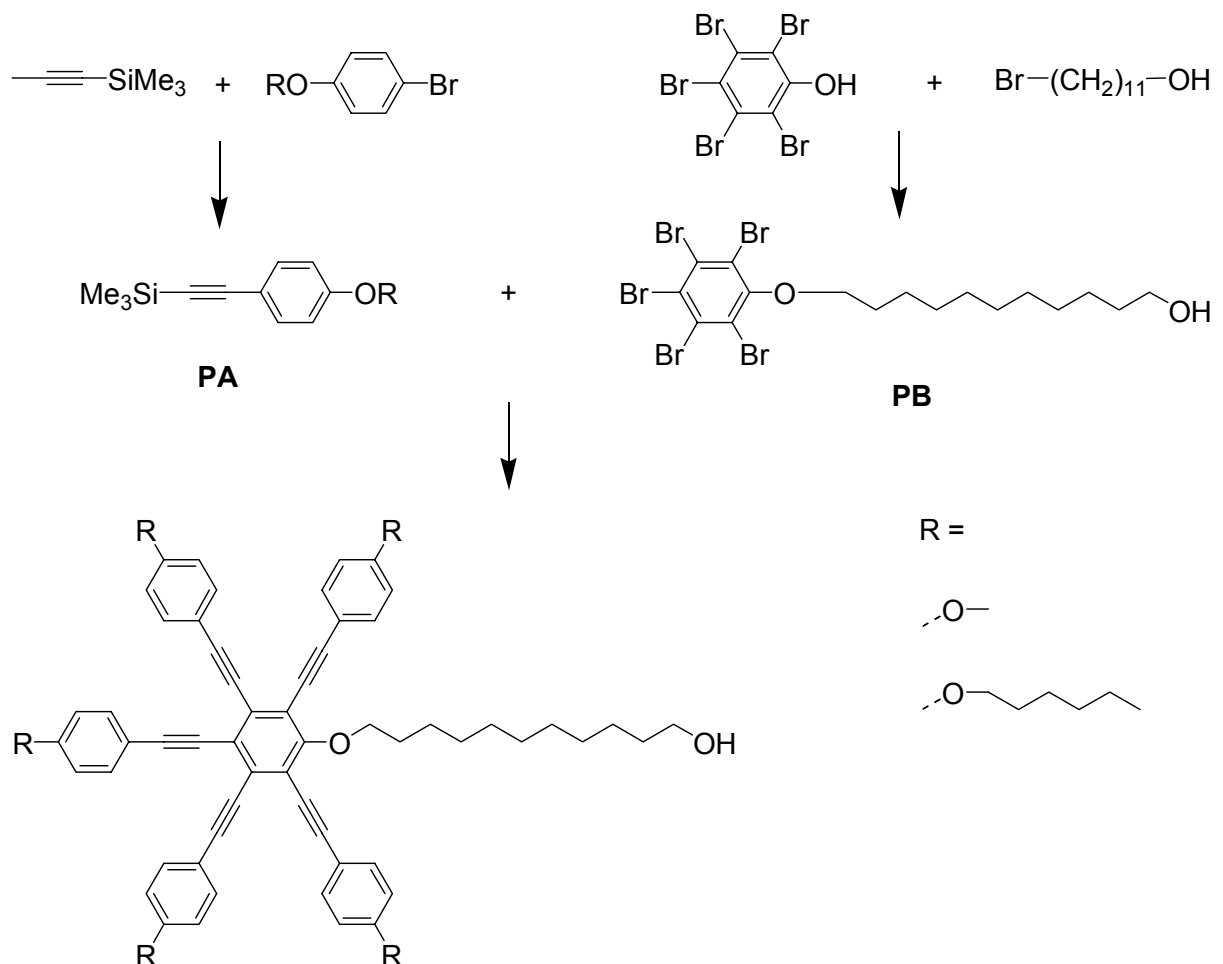


Abb. 8: Syntheseweg des Pentaingerüsts

2.2.2 Triphenylenderivate

Es wurde mit 3,6,7,10,11-Pentabutoxytriphenylen-2yl- ω -pentenoat (im folgenden mit M5PBT abgekürzt) ein Triphenylenderivat gewählt, das die hochgeordnete Col_{hp}-Phase ausbildet und dessen thermodynamische Eigenschaften im Volumen recht gut untersucht sind [41]. Durch die sechs lateralen Sauerstoffatome ist das π -System so elektronenreich, dass es relativ leicht oxidiert werden kann und sich daher als Träger positiver Ladungen eignet. Aufgrund des asymmetrischen Substitutionsmusters ist die Kristallisation, die bei vielen Derivaten auftritt, unterdrückt, jedoch liegt die Glas temperatur mit -43°C , wie bei fast allen verglasenden Triphenylenderivaten, unterhalb der für technische Anwendungen wichtigen Raumtemperatur. Die höchste Glas temperatur für eine die Col_{hp}-Phase ausbildende Substanz zeigt mit 20°C das 3,6,7,10,11-Pentapentyloxytriphenylen-2yl-adamantanoylmethanoat (Adamantanoyl-pentapentyloxytriphenylen: Ada-PPT; siehe Abb. 9, mit Pentyl- anstelle der Butylseitenketten). Da der sperrige Substituent für die relativ hohe Glas temperatur verantwortlich ist [42], bestand die Hoffnung, dass ein entsprechendes Derivat mit kürzeren Butoxyseitenketten diesen Effekt verstärken und somit eine höhere Glas temperatur und evtl. eine thermisch noch stabilere Col_{hp}-Phase ausbildet. Der Weg die Glas temperatur über Polymerisation zu erhöhen ergibt zwar Glas temperaturen von zum Teil 100°C , scheidet aber wegen der ausgebildeten Phasen niedrigerer Ordnung aus [41,43].

Abb. 9 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Triphenylenderivate.

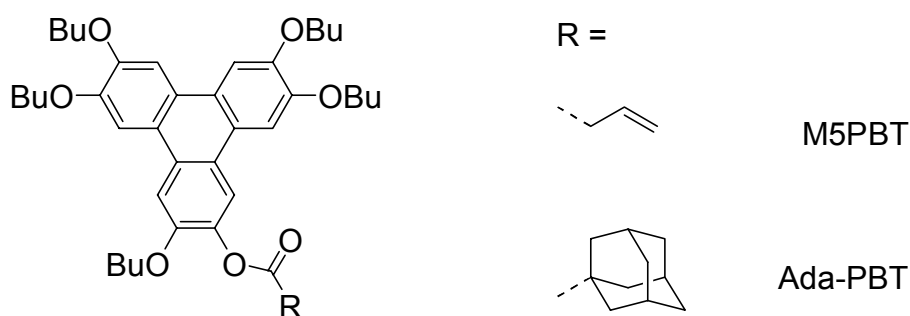


Abb. 9: Untersuchte Triphenylenderivate

Die Synthese asymmetrisch substituierter Triphenylene [44,45], bei denen sich z. B. nur einer der sechs Substituenten unterscheiden soll, ist bedeutend aufwendiger als die der symmetrischen Derivate. Prinzipiell stehen zwei Strategien zur Auswahl. Zum einen die klassische, unselektive Route, in dem das Triphenylengerüst in einer zweistufigen Reaktion rasch aber symmetrisch aufgebaut wird [46]. Beim anschließenden Einführen der Asymmetrie entsteht jedoch ein Produktgemisch, das in hoher Reinheit nur mit hohem präparativen Aufwand über chromatographische Methoden getrennt werden kann. Die andere, modernere Route besteht aus dem sukzessiven Aufbau des Triphenylengerüsts (siehe Abb. 10), wodurch das Problem der Reinigung umgangen wird.

Die Biphenylroute

In Abb. 10 ist die sechsstufige Synthese des 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Penta(1-butoxy)triphenylens dargestellt. Zunächst wurde 1,2-Dihydroxybenzol zu 1,2-Di(1-butoxy)benzol TA [47] und 2-Methoxyphenol zu 2-(1-Butoxy)anisol TB alkyliert [48]. Das 1,2-Di(1-butoxy)benzol wurde dann zu 1,2-Di(1-butoxy)-4-iodbenzol TC iodiert [49]. Dieses wurde über eine Ullmann-Kupplung zum 3,4,3',4'-Tetra(1-butoxy)biphenyl TD umgesetzt [50]. In Gegenwart eines Überschusses von 2-(1-Butoxy)anisol mit Eisen(III)-chlorid in Dichlormethan wurde die Biphenylverbindung dann zum Triphenylen oxidiert [51].

Das bei der Reaktion entstehende Kation der gewünschten Verbindung wurde mit Methanol zum 2-Methoxy-3,6,7,10,11-penta(1-butoxy)triphenylen TE reduziert. Dieses wurde durch Säulenchromatographie von restlichen Eisenverbindungen und vom Homooxidationsprodukt des 2-(1-Butoxy)anisols abgetrennt. Anschließend wurde in Tetrahydrofuran die Methoxygruppe mit Lithiumdiphenylphosphid abgespalten [52] und nach Ansäuern das 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Penta(1-butoxy)triphenylen TF erhalten.

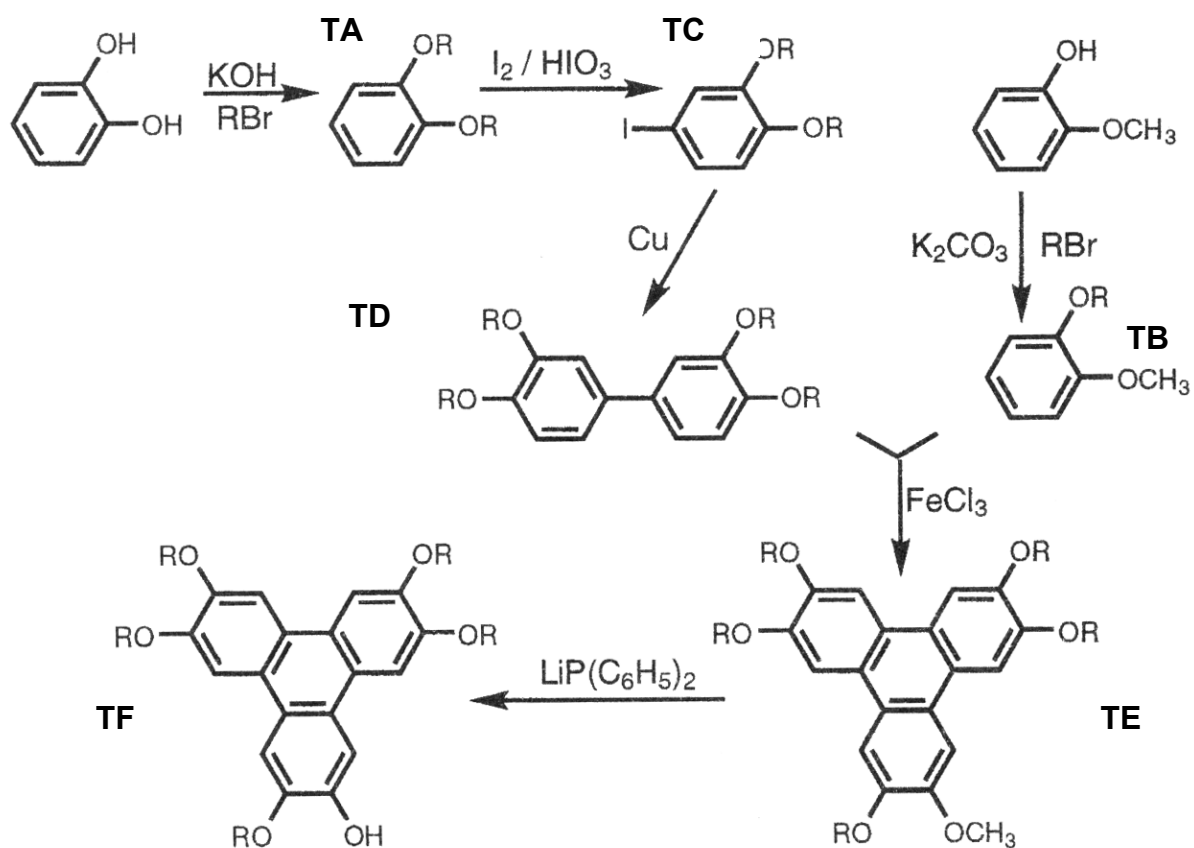


Abb. 10: Die Biphenylroute

Die Ausgangsverbindung TF wurde durch Veresterung mit den entsprechenden Säurechloriden in Tetrahydrofuran (THF) unter Zusatz von Pyridin [53] zu den in dieser Arbeit untersuchten Estern umgesetzt.

3 Messmethoden

3.1 Differentialkalorimetrie (DSC)

Differentialkalorimetrische Messungen ermöglichen Aussagen über das thermodynamische Verhalten der Substanzen. Sie liefern Angaben über Kristallisations-, Schmelz- und Klärvorgänge sowie Glasübergänge.

Während des Aufheizens bzw. Abkühlens wird die Energieaufnahme bzw. -abgabe der Probe detektiert und gegen die Temperatur aufgetragen. Die erhaltene Kurve entspricht der Wärmekapazität C_p als Funktion der Temperatur der Probe [54].

Die *modulierte* DSC ist eine Variante, bei der nicht gleichförmig aufgeheizt (bzw. abgekühlt) wird, sondern es wird in einem kleinen Temperaturintervall (wenige Grad) die Temperatur geändert und danach in einem etwas kleineren Intervall die Änderung nahezu rückgängig gemacht. Dieser Zyklus wird anschließend stetig wiederholt. Durch diese Methode lassen sich reversible von irreversiblen Prozessen trennen, man erhält für beide Prozesse getrennt kalorimetrische Daten. Auf diese Weise lassen sich z. B. Alterungspeaks von Glasstufen trennen.

Eine DSC-Apparatur ist so konzipiert, dass die notwendige Heizleistung, die zum Erwärmen der Probe nötig ist, registriert wird. Diese ist der Wärmekapazität C_p der Probe proportional.

3.2 Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS)

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse lassen sich detaillierte Informationen über die Struktur der zu untersuchenden Substanzen erhalten, z. B. über den vorliegenden Strukturtyp und auftretende Molekülabstände [55].

Der Untersuchungsmethode liegt zugrunde, dass Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der als Streuzentren wirkenden Atome gebeugt und so in alle Richtungen gestreut wird. Die Strahlen beginnen zu interferieren. Periodische Anordnungen der Atome erzeugen konstruktive Interferenz, sobald der Gangunterschied zweier gestreuter Strahlen einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht und führen so zu einem Reflex im Röntgendiffraktogramm. Dabei wird bei Auftreten einer Nahordnung anstelle einer Fernordnung nur ein breiter Halo anstatt eines scharfen Reflexes erzeugt.

Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Abstand d einer periodisch auftretenden Distanz (Netzebenenabstand), der Wellenlänge λ und dem Winkel θ des auftreffenden Strahls. Diesen Zusammenhang spiegelt die Braggsche Gleichung wider:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{mit } d = \text{Braggabstand, } \Theta = \text{Streuwinkel} \quad \text{Gl. A-3}$$

Wird nun der Winkel des Röntgenstrahls detektiert, so lassen sich bei bekannter Wellenlänge die Netzebenenabstände bestimmen.

Je nach Typ des ausgebildeten Gitters ergeben sich Formeln für die Winkel-Abstandbeziehung.

Bei Annahme eines hexagonalen Gitters ergibt sich für die Abstände d_{hkl} in einer Netzgeradenschar folgende Beziehung, wobei a_{hex} den Abstand zweier benachbarter Spaltenachsen und c den intrakolumnaren Abstand darstellt.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a_{\text{hex}}^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{Gl. A-4}$$

Im Fall einer dreidimensionalen Ordnung (wie im Fall der Col_{hp} -Phase) treten gemischte (hkl) -Reflexe auf, bei nichtkorrelierten Ordnungen des Gitters mit den intrakolumnaren Positionen nur $(hk0)$ -Reflexe und $(00l)$ -Reflexe, die asymmetrisch verbreitert sind. Ein eindimensionales Gitter führt im reziproken Raum zu Ebenen, nicht zu Punkten. Bei perfekter Anordnung von Punkten ergäbe sich ein Sägezahnprofil. Aufgrund der geringen intrakolumnaren Korrelationslänge und der diskoiden Ausdehnung der Moleküle wird das Profil verschmiert („Umbrella-Effekt“).

3.3 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie lassen sich eine Vielzahl an Informationen über die Dynamik der zu untersuchenden Substanzen erhalten. So lassen sich Informationen über Glasübergänge, Aktivierungsenergien für einzelne Bewegungsprozesse oder über den Charakter dynamischer Prozesse gewinnen. Gemessen wird die makroskopische dielektrische Funktion der Substanz. Die komplexe dielektrische Funktion der Substanz

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{Gl. A-5}$$

wird als Funktion von Temperatur und Frequenz des elektrischen Feldes registriert. Die Feldstärke während der Messung darf nicht zu hoch gewählt werden, damit die Gültigkeit der linearen Antworttheorie erfüllt bleibt ($\vec{P} \propto \vec{E}$). Die dielektrische Funktion ist dann über die makroskopische Polarisierung

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\vec{E} = \left(n\alpha_{el} + n_D \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{E} \quad \text{Gl. A-6}$$

mit n_D = Brechungsindex der Substanz,
 k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur

mit der elektronischen Polarisierbarkeit α_{el} und dem permanenten Dipolmoment μ verknüpft. Der Beitrag der elektronischen Polarisierbarkeit beruht auf einer elektronischen Verbiegung der Elektronenhülle und ist so schnell, dass er im untersuchten Frequenzbereich (üblich: ca. 10^{-5} bis 10^{11} Hz) als konstant angesehen werden kann. Gegenstand dielektrischer Messungen ist also nur der Beitrag der Orientierungspolarisation.

Bei niedrigen Frequenzen können die Moleküle dem elektrischen Wechselfeld folgen, bei höheren Frequenzen tritt eine Phasenverschiebung auf und bei hohen Frequenzen bewegen sich die Dipole nicht mehr. Dieses führt zu einer stufenförmigen Abnahme von ε' mit zunehmender Frequenz. Im Frequenzbereich der unvollständigen Umorientierung wechselt das angelegte Feld bereits seine Richtung, bevor sich die Dipole vollständig ausgerichtet haben. Die Molekülbewegung läuft dem Vektor des Feldes erheblich hinterher, wobei ε'' stark ansteigt. Wird die

Frequenz weiter erhöht, bleibt die Orientierung der Dipole aus und ε'' nimmt wieder ab. Da ein Ensemble von Dipolen diese Prozesse ausführt, kann von einer Verteilung der Relaxationsfrequenzen ausgegangen werden, was zu einer Verbreiterung des Maximums in ε'' führt. Aus der Analyse der Form und Lage des Maximums lassen sich Aussagen über den in Abschnitt A1.3 diskutierten Verglasungsprozess machen. Bei höheren Temperaturen wird meist noch ein Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit beobachtet. Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante wird dann durch

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon R''(\omega) + (\Delta\varepsilon_{\text{cond}}/\omega_s) \quad \text{Gl. A-7}$$

beschrieben, wobei der erste Summand den Beitrag der Dipolrelaxation und der zweite Summand den Leitfähigkeitsbeitrag berücksichtigt. Der Exponent s liegt für Hopping-Prozesse typischerweise zwischen 0.8 und 1 [56,57].

B Ergebnisse

1 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für ein System niedriger flüssigkristalliner Ordnung: Pentaine

1.1 Phasenverhalten

1.1.1 Monomere

Alle betrachteten Monomere sind bei Raumtemperatur kristallin, bilden bei erhöhten Temperaturen aber diskotisch-nematische Mesophasen aus. Mit Vergrößerung des räumlichen Anspruchs des Estersubstituenten sinken Klär- und Schmelzpunkt (siehe Abb. 11). Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet der Benzoylester, dessen Schmelzpunkt höher als erwartet liegt.

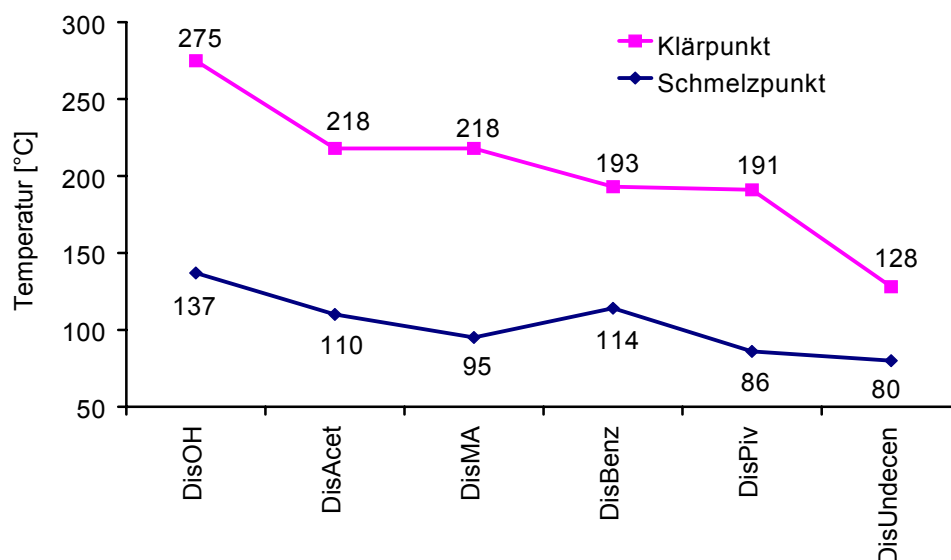


Abb. 11: Phasenverhalten der untersuchten monomeren Pentainderivate

Die Betrachtung der Übergangstemperaturen lässt erkennen, dass die der unpolaren Estersubstituenten ähnlicher Größe (Acet, MA, Piv, Benz) etwa im selben Bereich liegen. Sprünge gibt es in Richtung zur OH-Verbindung, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, und beim Übergang zum sehr langen flexiblen

Rest. Letzterer stört die Ordnung und verursacht eine Absenkung der Übergangstemperaturen.

Im Polarisationsmikroskop zeigten alle Derivate Marmor- und Schlierentexturen, die charakteristisch für nematische Mesophasen sind. Abb. 12 zeigt exemplarisch die typische Marmortextur für die Mesophase des DisAcet, Abb. 13 die Schlierentextur des DisUndecen.

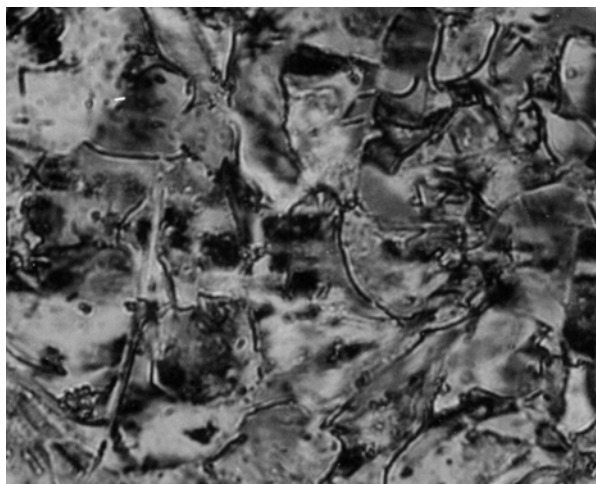


Abb. 12: Polarisationsmikroskopie, Marmortextur von DisAcet bei 195°C

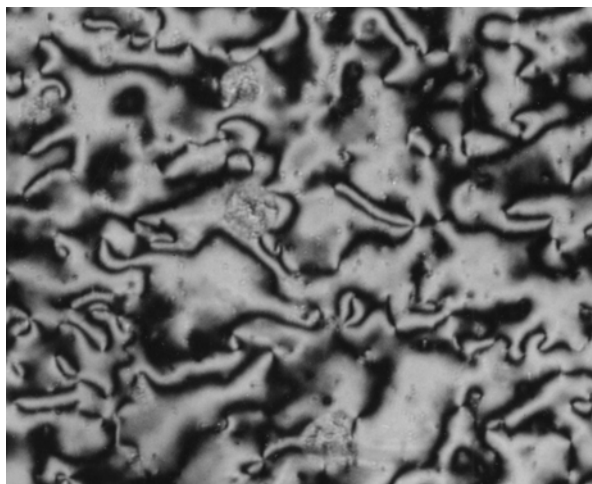


Abb. 13: Polarisationsmikroskopie, Schlierentextur von DisUndecen bei 126°C

Vergleich von DisOH/DisHexOH und DisMA/DisHexMA

Im folgenden werden die lateral hexyloxysubstituierten Pentaine DisHexOH und DisHexMA mit den Methoxyderivaten DisOH und DisMA in ihrem Phasenverhalten verglichen. Auch die Hexyloxypentainderivate sind bei Raumtemperatur kristallin und bilden bei Temperaturerhöhung flüssigkristalline Phasen aus. Bei Methoxy- wie Hexyloxyderivaten kristallisieren die Methacrylatderivate jeweils schlechter als die OH-Verbindungen.

Die Substanzen zeigen im Polarisationsmikroskop im gesamten flüssigkristallinen Temperaturbereich Marmor- und Schlierentexturen.

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass DisOH, DisMA und DisHexMA nematisch-diskotische Phasen ausbilden [siehe Abb. 14, Abb. 15 und Abb. 16), die geprägt sind von einem intensitätstarken Halo, der die mittleren Diskot-zu-Diskot-

Abstände in z-Richtung charakterisiert. Die Durchschnittsabstände liegen bei 3.9 bis 4.1 Å.

Im Diffraktogramm von DisHexOH bei 80°C (siehe Abb. 16) tritt zusätzlich ein weiterer Halo auf. Er liegt bei $2\theta = 4.7^\circ$, was einem mittleren Abstand von 19,8 Å entspricht und damit im Bereich interkolumnarer Abstände liegt, die etwa dem Moleküldurchmesser entsprechen. Das DisHexOH bildet offensichtlich als einziges der vier Pentainderivate eine kolumnar-nematische Mesophase aus.

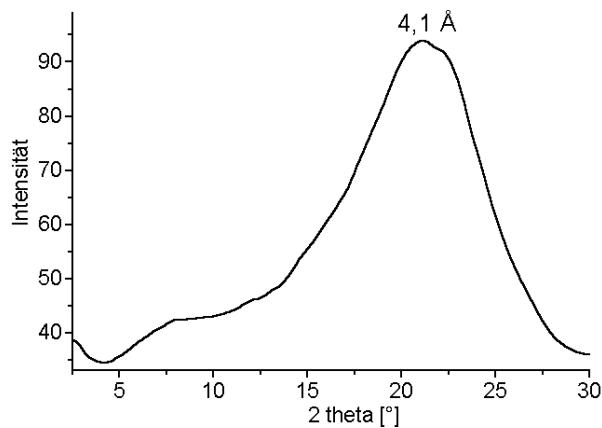


Abb. 14: Röntgendiffraktogramm von DisOH bei 140 °C

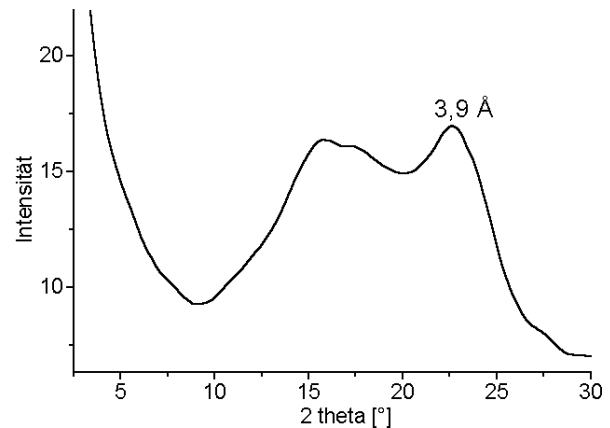


Abb. 15: Röntgendiffraktogramm von DisMA bei 110 °C

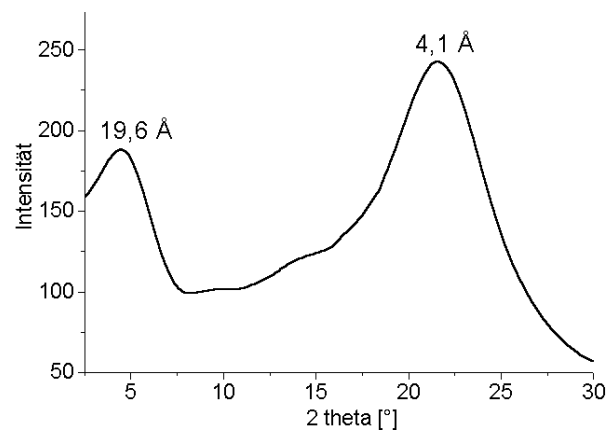


Abb. 16: Röntgendiffraktogramm von DisHexOH bei 80 °C

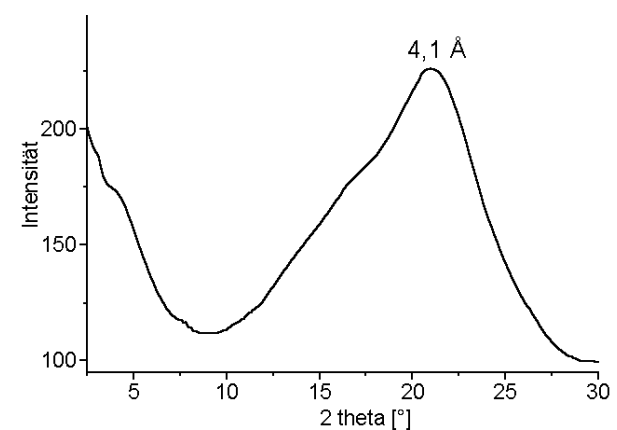


Abb. 17: Röntgendiffraktogramm von DisHexMA bei 60 °C

Die Mesophasenbreite sinkt drastisch beim Übergang vom lateral methoxysubstituierten Pentain zum Hexyloxyderivat. Übergangstemperaturen und Mesophasenbreiten sind in Abb. 18 dargestellt.

Von DisOH zu DisHexOH und DisMA nach DisHexMA nimmt die Mesophasenbreite um etwa 100 K ab. Schmelz- und isotroper Punkt liegen bei den Methacrylastern DisMA und DisHexMA jeweils niedriger als bei den Alkoholen DisOH und DisHexOH.

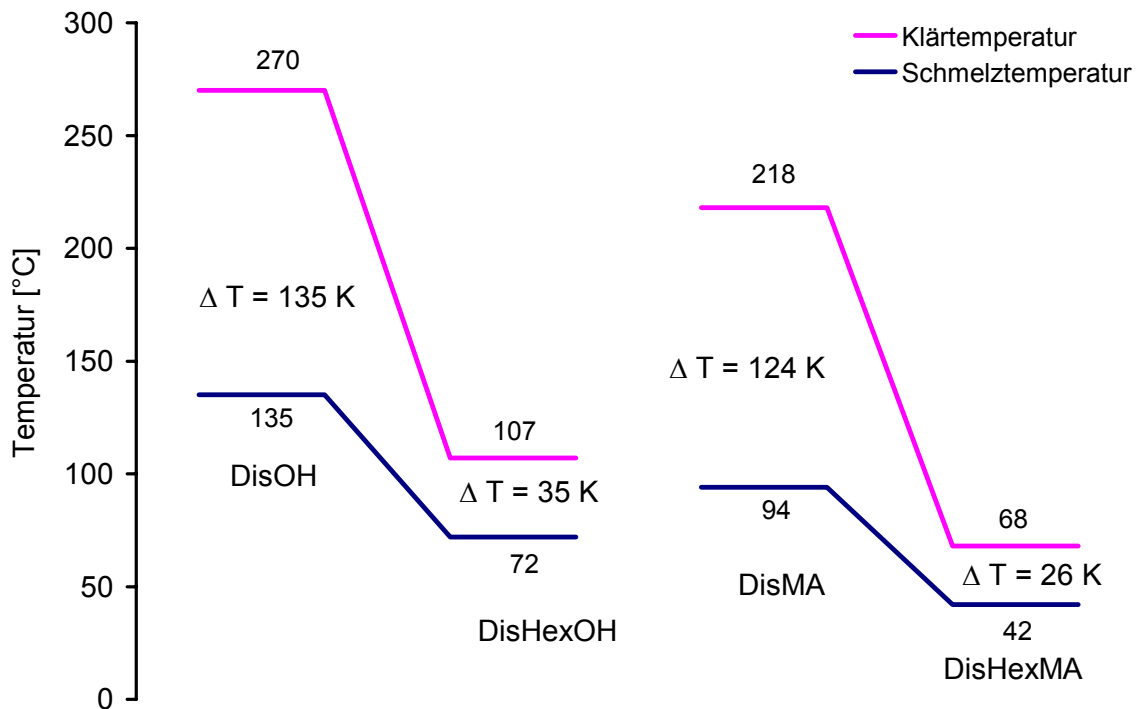


Abb. 18: Phasenübergänge der methoxy- und hexyloxysubstituierten Pentaine

Die längeren flexiblen lateralen Seitenketten der Hexyloxypentaine bewirken, dass die amorphen, flüssigkeitsähnlich verteilten Molekülanteile im Flüssigkristall gegenüber den starren, ordnenden Molekülanteilen größer werden. Der Einfluss der ordnenden Bereiche wird daher geringer, so dass die Schmelz- und Klärpunkte sinken.

1.1.2 Polymere

Alle vier Polymere bilden einheitlich die diskotisch-nematische Phase aus, die Diskot-zu-Diskot-Abstände betragen 4.5 Å und sind damit erwartungsgemäß etwas größer als bei den Monomeren. Alle Polymere verglasen, die Glastemperaturen betragen 40°C. Interessanterweise neigen die Copolymere allerdings noch zur Kristallisation, die Schmelztemperaturen betragen ca. 43°C. Sie liegen teilkristallin vor (siehe Abb.

19), wie an dem zusätzlich zum Halo bei $2\theta = \text{ca. } 25^\circ$ auftretenden Reflex zu erkennen ist. Dieser Reflex ist der intrakolumnaren Ordnung zuzurechnen. Überraschend war jedoch, dass keine weiteren Reflexe der dreidimensionalen Ordnung von Kristallen auftreten, wie es zu erwarten wäre. Es muss sich folglich um den speziellen Fall eines „eindimensionalen Kristalls“ handeln, bei dem sich die Ordnung ausschließlich entlang der Kolumnen ausbildet und die Kolumnen zueinander keine Korrelation aufweisen. Nach der in Abschnitt A3.2 dargestellten Theorie erzeugen solche eindimensionalen Ordnungen stark asymmetrische Reflexe. Um zu überprüfen, ob der Reflex asymmetrisch geformt ist und es sich bei der kristallinen Ordnung der Copolymere tatsächlich um eine eindimensionale handelt, wurde die Form des auftretenden Reflexes näher untersucht. Dazu wurde der darunterliegende Halo vom Reflex abgezogen. Abb. 20 zeigt den (001)-Reflex nach Abzug des Halos, die asymmetrische Form ist zu erkennen, was bestätigt, dass es sich bei um eine eindimensionale Ordnung handelt.

Diese Kristallinität tritt nur im Co- nicht aber im Homopolymer auf, die Homopolymere kristallisieren wie erwähnt im Beobachtungsfenster von mehreren Wochen gar nicht. Der strukturelle Unterschied zwischen den Polymeren ist der Anteil von Diskoten zu Acrylatriückgrateinheiten. Dieser beträgt 1 : 3.9 im Copolymer. Eine mögliche Erklärung für die Kristallisation ist, dass die Diskoten sich ohne Störung durch benachbarte Diskoten zu Kolumnen anordnen können, wobei die einzelnen Kolumnen ähnlich wie in polymer-dispergierten Systemen durch Bereiche aus Acrylatriückgrat getrennt sind. Im Homopolymer beträgt das Verhältnis von Acrylatriückgrat zu Diskoten 1:1, die Dichte an Pentainen ist deutlich höher. Anscheinend stören sich die Diskoten in Kombination mit dem Acrylatriückgrat gegenseitig in der Ausbildung von Kolumnen.

Die beobachtete Kristallisation der Copolymere erfolgt langsam im Bereich einiger Tage, nach 18 h Lagerung bei Raumtemperatur sind noch keine kristallinen Reflexe im Röntgendiffraktogramm erkennbar. Von der Teilkristallinität abgesehen hat die Art des Polymerrückgrates (Co- oder Homopolymer) keinen weiteren Einfluss auf das Phasenverhalten. Die Klärtemperaturen sind abhängig vom angeknüpften Pentainderivat. Beide DisHexMA-Polymere haben mit 68°C gegenüber den methoxysubstituierten Polymeren mit 115°C deutlich abgesenkte Klärtemperaturen. Damit weisen die DisHex-Polymere die gleichen Übergangstemperaturen wie ihre

monomere Ausgangsverbindung auf. Hingegen stört die Bindung ans Polymerrückgrat das Phasenverhalten des DisMA. Die Übergangstemperaturen des Monomers lagen deutlich über denen der Polymere.

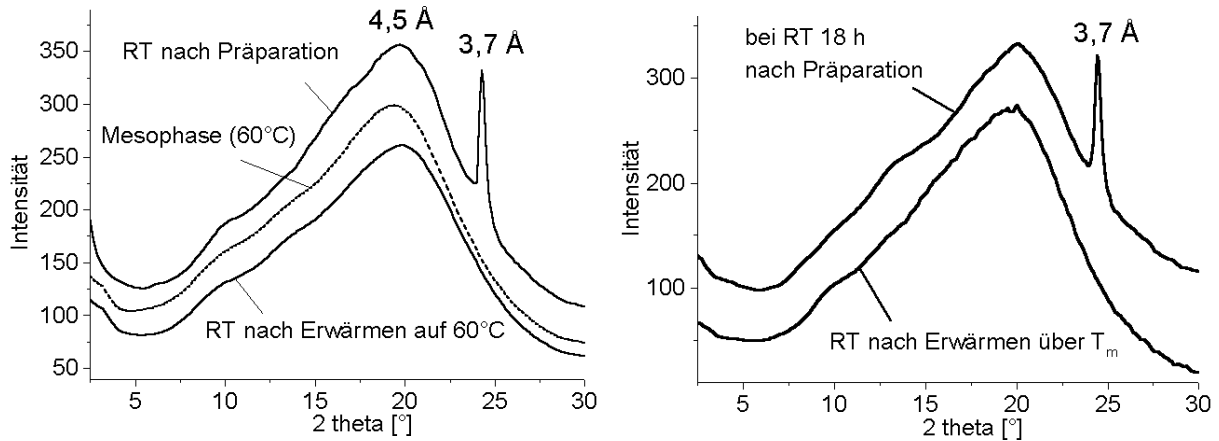


Abb. 19: Röntgendiffraktogramm von Poly(DisMA)-co-(EMA) (links) bzw. Poly(DisHexMA)-co-(EMA) (rechts)

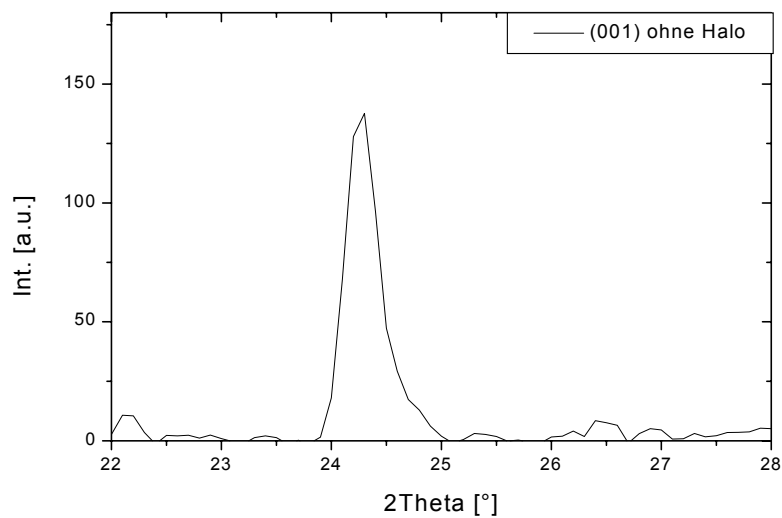
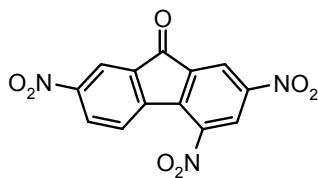


Abb. 20: Asymmetrischer (001)-Reflex nach Abzug des Halos

1.1.3 Dotierung mit Elektronenakzeptoren

Die Dotierung von Diskoten mit planaren organischen Elektronenakzeptoren führt über die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen bei ursprünglich diskotischen Systemen häufig zur Induktion kolumnarer Phasen [58]. Durch Zugabe von TNF gelang dies auch bei den Pentainderivaten. Dabei genügen



TNF

2,4,7-Trinitrofluorene-9-on

zum Teil schon Stoffmengenanteile von Diskot zu TNF von 1:0,2. Je nach Konzentration des TNF und des Diskoten ist der intrakolumnare Abstand geordnet oder ungeordnet. Dabei nimmt unerwarteter Weise mit höherer Konzentration die Ordnung ab und die Abstände weiten sich auf. Abb. 21 zeigt exemplarisch das Röntgendiffraktogramm von DisHexMA/TNF-Mischungen in

Abhängigkeit der Konzentration. Der Reflex bei $2\theta = 5^\circ$, der die interkolumnare Ordnung anzeigt wird mit zunehmender Konzentration an TNF ausgeprägter, während der Halo bei $2\theta = \text{ca. } 20^\circ$, der die regelmäßigen Abstände der Diskoten in Kolumnen anzeigt, weniger deutlich ausgebildet wird.

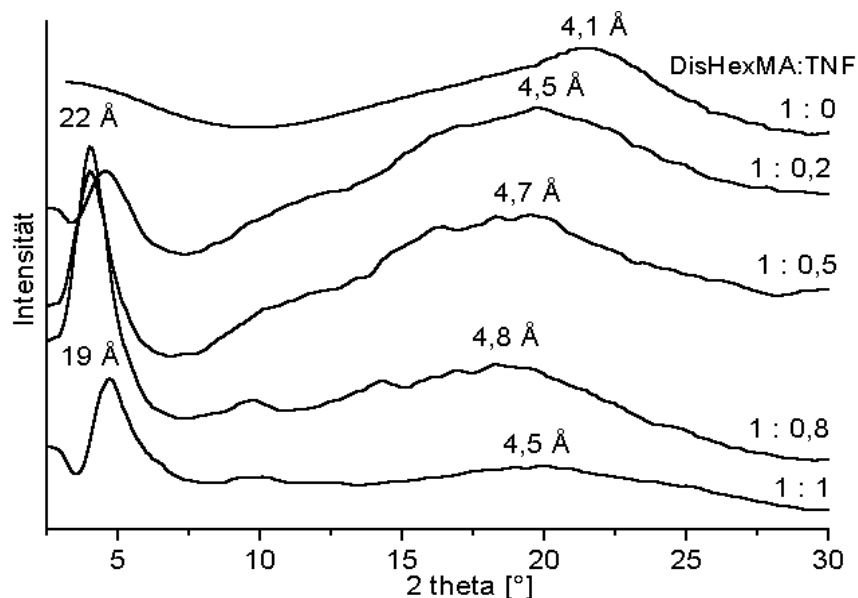


Abb. 21: Röntgendiffraktogramme der DisHexMA/TNF-Mischungen bei 60 °C

In Polymeren nimmt der ohnehin vergrößerte Diskot-zu-Diskot-Abstand nicht zu. Abb. 22 zeigt exemplarisch das Diffraktogramm einer Poly(DisHexMA)-co-(EMA)/TNF-Mischung. Der Abstand beträgt wie schon im Polymer 4.5 Å.

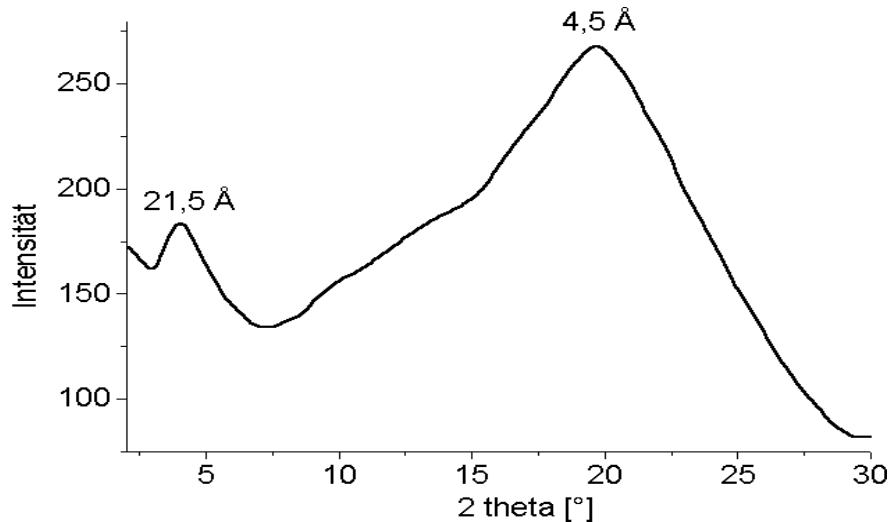


Abb. 22: Röntgendiffraktogramm der 1:0,5-Poly(DisHexMA)-co-(EMA)/TNF-Mischung bei 30 °C

Charge-Transfer-Komplexe ändern jedoch die optischen Eigenschaften fundamental. So wird zum Beispiel die Photolumineszenz unterdrückt, aber auch die Absorption ist von der Charge-Transfer-Bande dominiert und nicht mehr mit jener der undotierten Systeme zu vergleichen. Daher konnten keine Struktur-Eigenschaftsbeziehungen am Beispiel des optischen Verhaltens untersucht werden. Aus diesem Grund soll das Phasenverhalten der dotierten Pentainderivate nicht detaillierter diskutiert werden.

1.2 Optische Eigenschaften

1.2.1 Monomere

Alle Pentainmonomerderivate haben in Lösung ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum. In Abb. 23 ist exemplarisch das UV-Vis- sowie das PL-Spektrum von DisOH dargestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 344 nm. Aufgrund der bereits erwähnten Kristallisation der Monomere beim Übergang in die feste Phase kam es zu Streueffekten, die eine Aufnahme der Absorptionsspektren unmöglich machte. Ionov und Angelova haben das Pentainderivat Pentakis-((4-

pentylphenyl)ethinyl)-phenoxyundecansäure untersucht, das eine sehr ähnliche Absorption in Lösung aufweist. Hier verschiebt sich das Maximum von 340 nm in Lösung um ca. 14 nm bathochrom in dünnen Langmuir-Blodgett-Filmen [59]. Die Stärke der Verschiebung hängt dabei von der Orientierung der Moleküle in den Filmen zueinander und damit von der Stärke der elektronischen Wechselwirkung ab. Eine ähnliche Verschiebung kann daher auch für die hier untersuchten Pentainderivate angenommen werden.

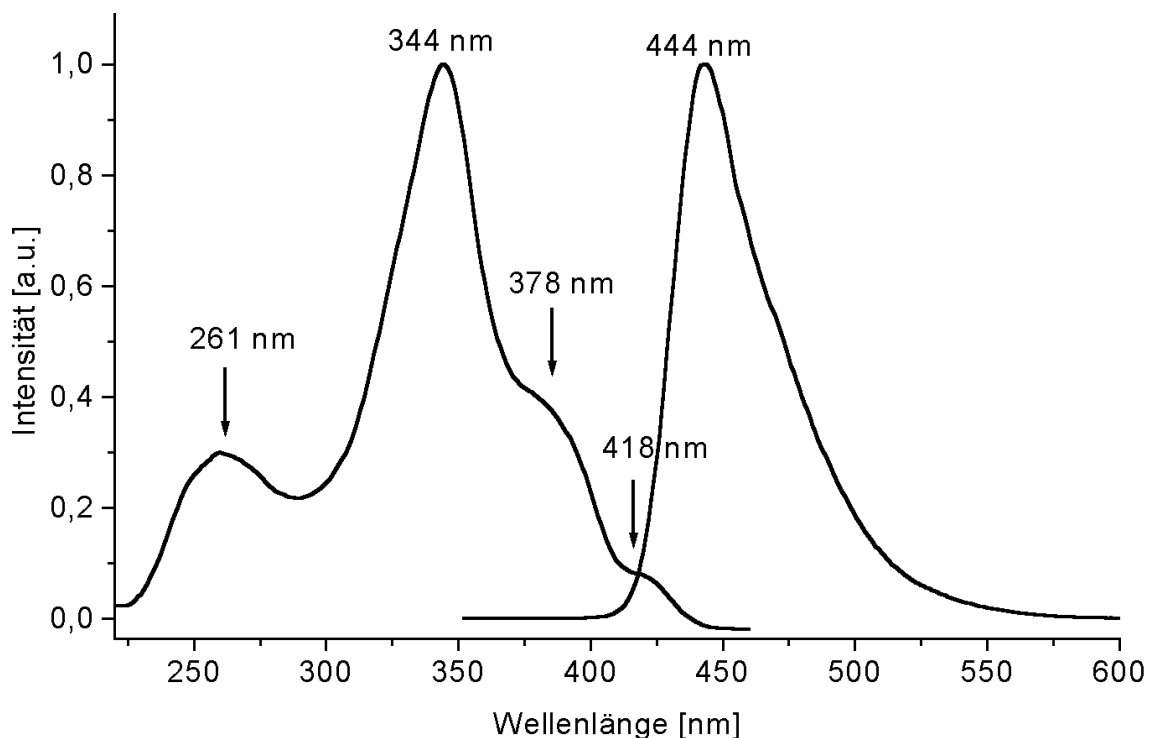


Abb. 23: Absorptions- und Emissionsspektrum von DisOH in Lösung (THF)

Die Photolumineszenz der betrachteten Monomerderivate in Lösung hat ihr Maximum bei 444 nm. Anhand von DisHexMA wurde das Fluoreszenzverhalten in Abhängigkeit der ausgebildeten Phase untersucht. Dabei zeigt sich, dass beim Übergang in die feste Phase eine bathochrome Verschiebung um 12 nm stattfindet. Abb. 24 macht deutlich, dass dieser unabhängig von der Art der ausgebildeten Phase ist, den isotropen Zustand eingeschlossen. Die intermolekularen elektronischen Wechselwirkungen scheinen in der isotropen Phase ähnlich stark zu sein, wie in der diskotisch-nematischen, während in der verdünnten Lösung isolierte Einzelmoleküle vorliegen.

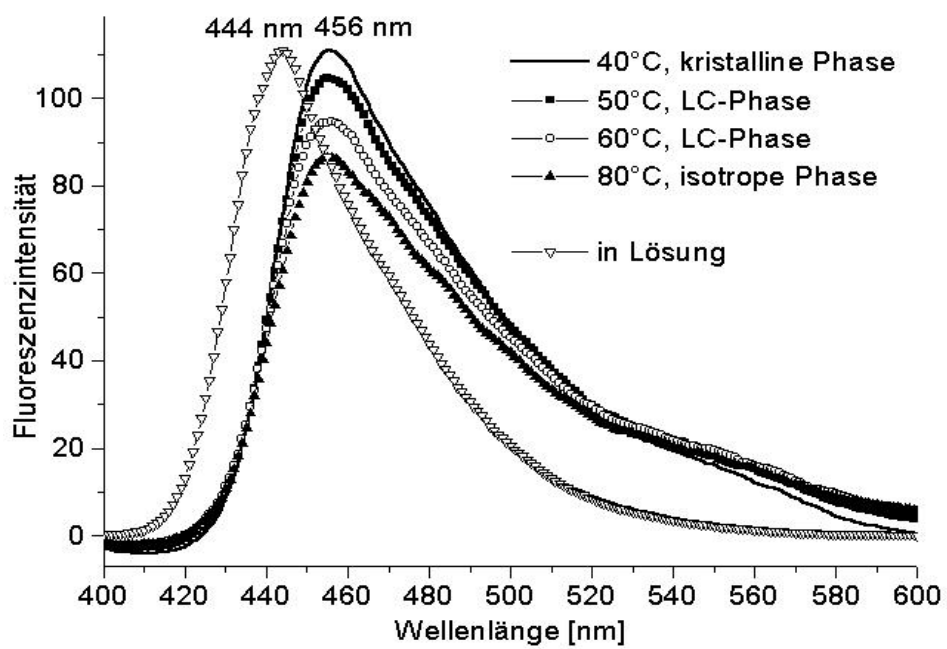


Abb. 24: Fluoreszenzspektren von DisHexMA: in Lösung, in kristalliner, LC- und isotroper Phase

1.2.2 Polymere

Das Absorptions- bzw. Photolumineszenzverhalten der Polymere wurde anhand von Poly(DisMA) untersucht. Das Absorptionsverhalten in verdünnter Lösung entspricht dem der Monomere. Bei dem Übergang in die LC-Phase tritt die aufgrund der zunehmenden elektronischen Wechselwirkungen erwartete bathochrome Verschiebung auf (siehe Abb. 25). Das Maximum liegt nun bei 349 nm.

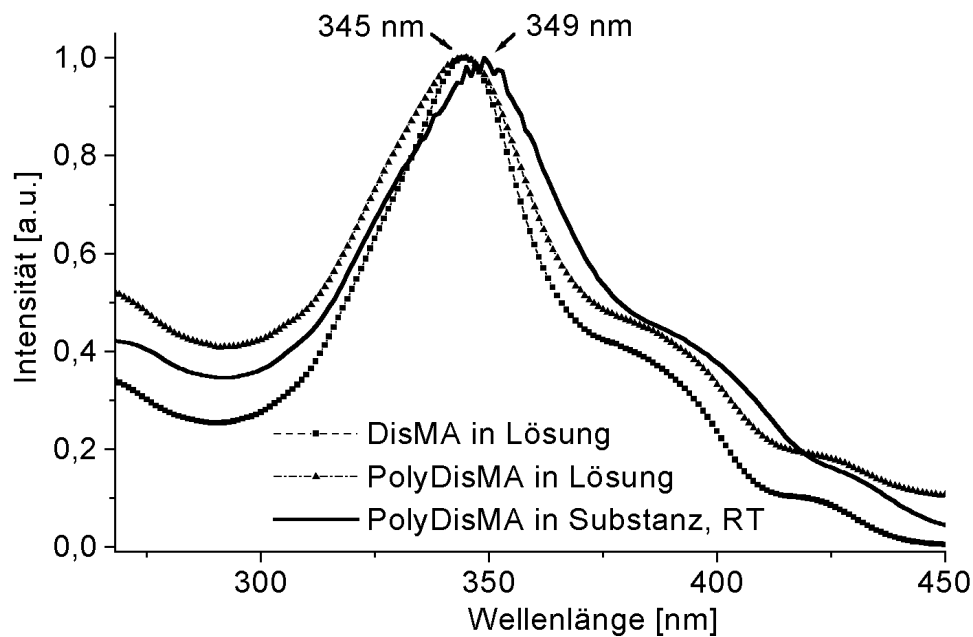


Abb. 25: UV-Vis-Spektren von Poly(DisMA) in Lösung und im Film

Im Gegensatz zum Absorptionsverhalten ist das Maximum der Photolumineszenz bereits in Lösung im Vergleich zu dem des entsprechenden Monomers um 4 nm auf 448 nm verschoben und verschiebt sich beim Übergang in die Phase weiter auf 451 nm (siehe Abb. 26). Eine denkbare Erklärung ist, dass die Pentainmoleküle schon in Lösung durch die Bindung an das Polymerrückgrat zu einer Packung gezwungen werden, so dass elektronische Wechselwirkungen auftreten, deren Stärke zwischen denen in Lösung und denen in fester Phase liegt. Da die Lage der Absorption in Lösung dem des Monomers entspricht, setzt dieses Modell voraus, dass diese schwachen elektronischen Wechselwirkungen Einfluss auf die Lage der Lumineszenz haben, ohne zunächst die Absorption zu beeinflussen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass beim Polymer schon in Lösung schwache Wechselwirkung

zwischen den diskotischen Einheiten auftreten, die leichteren Hopping-Transport der Exzitonen zu Potenzialmulden ermöglichen.

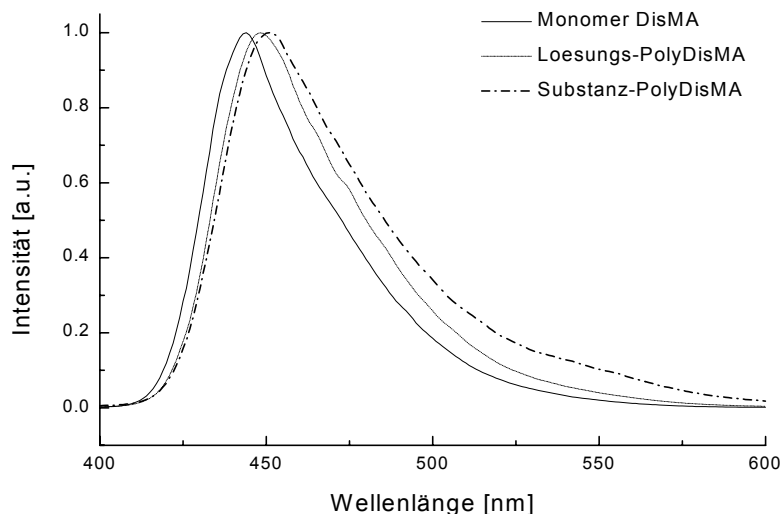


Abb. 26: Photolumineszenzspektrern von Poly(DisMA) in Lösung und im Film

Der schnellere Transport sollte zu kürzeren Lebensdauern der angeregten Zustände führen. Um dies zu überprüfen, wurden mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen die Lebensdauern untersucht. Diese werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Im Fall der Fluoreszenz des Polymerfilms bildet sich bei 550 nm eine Bande heraus, die in der Elektrolumineszenz noch deutlicher auftreten sollte.

Leider war es nicht möglich die optischen Eigenschaften der Pentaine in höher geordneten Phasen zu untersuchen, da die Induktion kolumnarer Phasen mittels Dotierung mit Elektronenakzeptoren zwar gelang, Charge-Transfer-Komplexe aber Fluoreszenz löschen.

1.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Zeitlich aufgelöste Fluoreszenz wurde von DisMA und Poly(DisMA) gemessen [40]. Die Messung erfolgte jeweils in Lösung und als Film. Die Lebensdauern sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Substanz	Lebensdauer [ps]
DisMA in Lösung	2270
Poly(DisMA) in Lösung	234
DisMA als Film	89
Poly(DisMA) als Film	43

Tab. 1: Lebensdauern der angeregten Zustände der vermessenen Proben

DisMA in Lösung zeigt die längste Lebensdauer. Das Abklingen wird gut mit einem exponentiellen Abfall erster Ordnung und einer resultierenden Lebensdauer τ_1 von 2.3 ns (siehe Abb. 27) beschrieben. Der exponentielle Abfall erster Ordnung lässt einen strahlenden Übergang aus dem Singulett-Zustand annehmen ohne andere Zerfallsprozesse.

Der Abklingprozess im gelösten Homopolymer lässt sich nicht mehr durch einen monoexponentiellen Abfall anpassen. Die erste (kürzeste) Lebensdauer τ_1 beträgt 234 ps und ist damit um eine Größenordnung geringer als im Monomer. Das heißt, dass die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Pentaineinheiten gegenüber dem Monomer vergrößert ist, wie aufgrund der PL-Messungen erwartet. Die Packung im Polymer erleichtert den Hopping-Transport der Exzitonen, die damit leichter auf Potenzialmulden treffen können.

Die Fluoreszenzabklingkurven von DisMA sowie dem Homopolymer Poly(DisMA) (siehe Abb. 27) als Film können nur durch einen exponentiellen Abfall dritter oder höherer Ordnung angepasst werden. τ_1 ist mit 89 ps für DisMA als Film doppelt so groß wie für das Homopolymer mit 43 ps.

Die intrinsischen Abklingdauern unterscheiden sich in kondensierter Phase zwischen Monomer und Homopolymer nicht mehr so stark voneinander wie im molekular isolierten Zustand der verdünnten Lösung. Der Unterschied beträgt in fester Phase nur noch einen von Faktor zwei statt zehn im gelösten Zustand. Das zeigt, dass die Abklingprozesse, die im Einzelmolekül stattfinden, gegenüber anderen Prozessen eine untergeordnete Rolle spielen. Dies spricht für eine Vergrößerung der intermolekularen Wechselwirkungen des Elektronensystems, wodurch Exzitonen

leichter intermolekulare Hopping-Prozesse vollziehen können. Sie treffen somit schneller auf Traps, die die Fluoreszenz löschen. Die geringere Abklingdauer des Homopolymers kann einerseits auf eine höhere intrinsische Trapdichte zurückgeführt werden, oder aber auf einen besseren Exzitonen-Transportprozess in der Phase. Das Homopolymer liegt als Film bei der Messtemperatur verglast vor, während DisMA kristallin ist. In der kristallinen Phase liegen – sofern es sich nicht um einen Einkristall handelt – kleine Kristallitdomänen durch Versetzungen elektronisch relativ isoliert vor. Dagegen bildet der flüssigkristalline Zustand eine über das gesamte Volumen vergleichsweise homogene Phase, in der die Exzitonen ungehindert durch Domänengrenzen wandern können. Für die flüssigkristalline Phase lässt sich deshalb ein schnellerer Exzitonentransport über weitere Bereiche annehmen, der zu einem schnelleren Löschen durch das raschere Auffinden von Fallen führt.

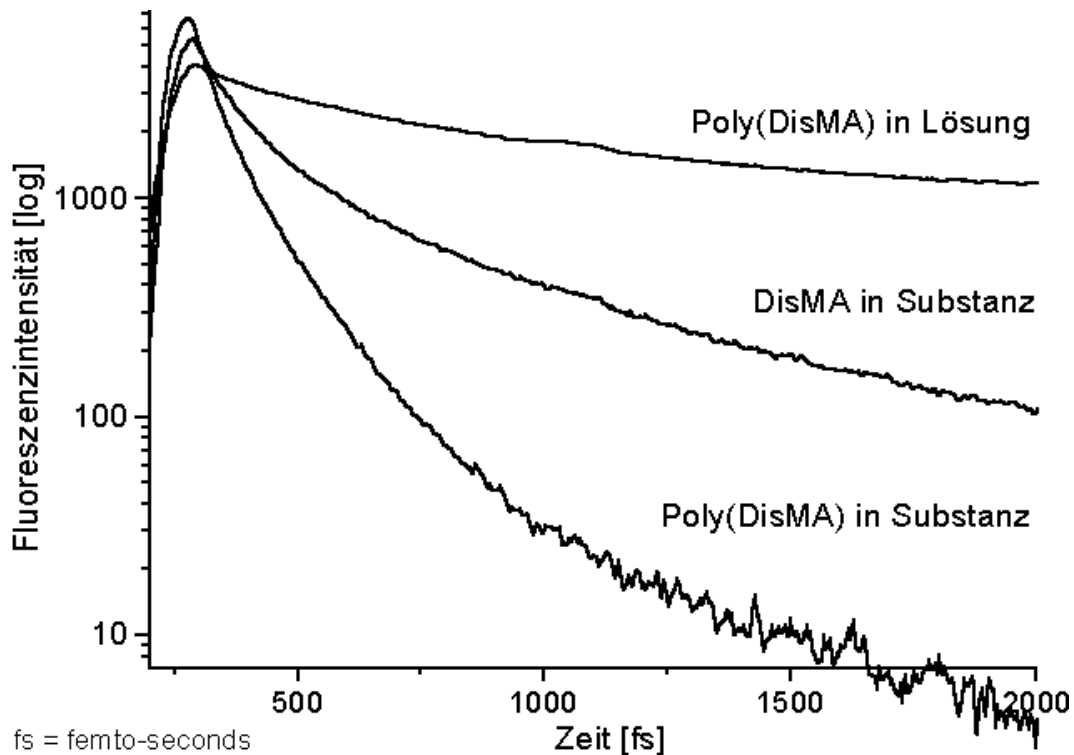


Abb. 27: Abklingkurven von DisMA als Film und von Poly(DisMA) in Lösung und in fester Phase

1.4 Anwendungen

LEDs

Da Elektrolumineszenz im Vergleich zur Photolumineszenz vor allem wegen der bereits erwähnten Spinstatistik und der größeren Anfälligkeit für Fallen in der Regel deutlich schwächer ist, lässt die ausgeprägte Intensität der Photolumineszenz (Quantenausbeuten von ca. 0.2, Triphenylen zum Vergleich: 0.08) die Pentainderivate interessant im Hinblick auf einen Einsatz in LEDs erscheinen. Die Präparation ist im Detail im Anhang (Abschnitt D2.1) beschrieben.

Die präparierten Pentain-LEDs waren in ihren Eigenschaften nur sehr wenig reproduzierbar und zeigten wenn überhaupt nur sehr schwache Elektrolumineszenz.

Die in Abb. 28 dargestellte Kennlinie einer aus Poly(DisMA) präparierten LED zeigt eine Einsatzspannung von 17 V (entsprechend einer Einsatzfeldstärke von $1.7 \cdot 10^8$ V/m).

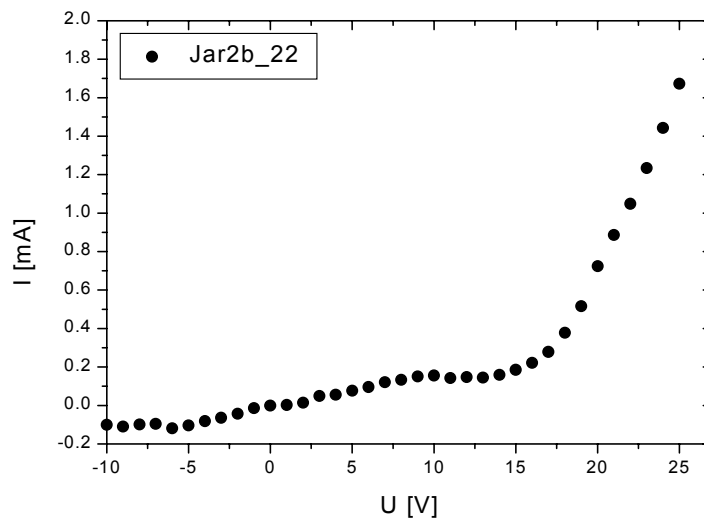


Abb. 28: Kennlinie einer Poly(DisMA)-LED

Das Elektrolumineszenz-Spektrum hat aufgrund der niedrigen Intensität ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis. Neben der Bande bei 450 nm, der Wellenlänge, bei der das Photolumineszenzmaximum liegt, ist die in der PL nur schwach ausgebildete Bande bei 550 nm hier am stärksten ausgeprägt.

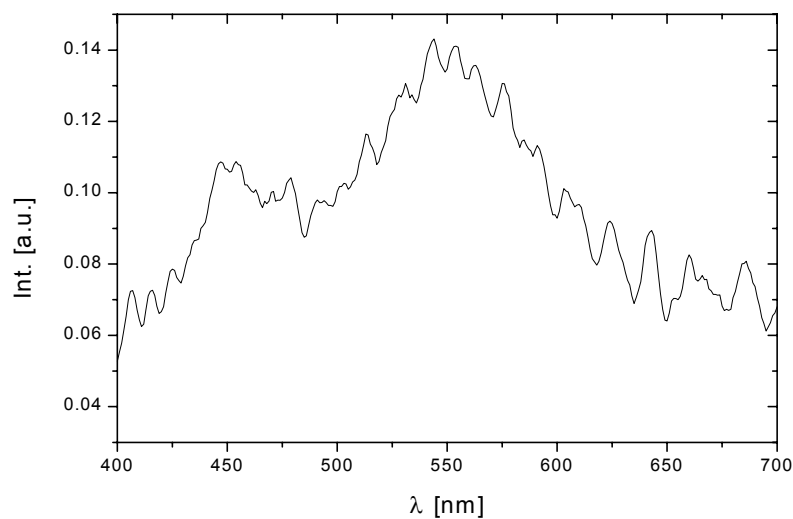


Abb. 29: Elektrolumineszenz-Spektrum von Poly(DisMA)

Eine deutliche Verbesserung der Quantenausbeuten brachte die Dotierung mit PSA (siehe Kapitel Mikrostrukturierung, chemische Struktur siehe Abb. 53). In diesen Guest-Host-Systemen dient die Pentainmatrix als Lochleiter, während die Rekombination an den Chromophorzentren stattfindet.

Die Strom-Spannungscharakteristik ist für die untersuchten PSA-dotierten Pentaine (DisMA und Poly(DisMA)) im wesentlichen identisch und unterscheidet sich erwartungsgemäß nicht von der undotierter LEDs. In Abb. 30 ist exemplarisch die Kennlinie einer mit DisMA präparierten LED dargestellt. Die Einsatzspannung beträgt 17 V.

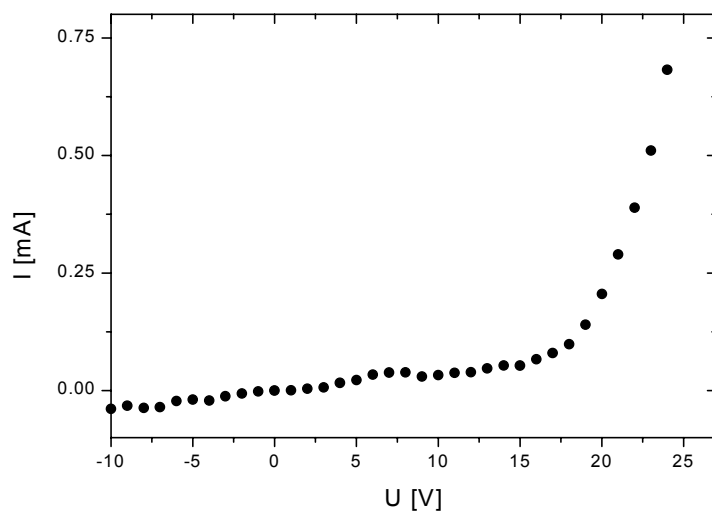


Abb. 30: Kennlinie einer DisMA-LED mit 40% PSA

In beiden verwendeten Pentainderivaten lag das Elektrolumineszenzmaximum bei 590 nm (siehe Abb. 31). Es treten Schultern auf bei 500 bzw. 640 nm.

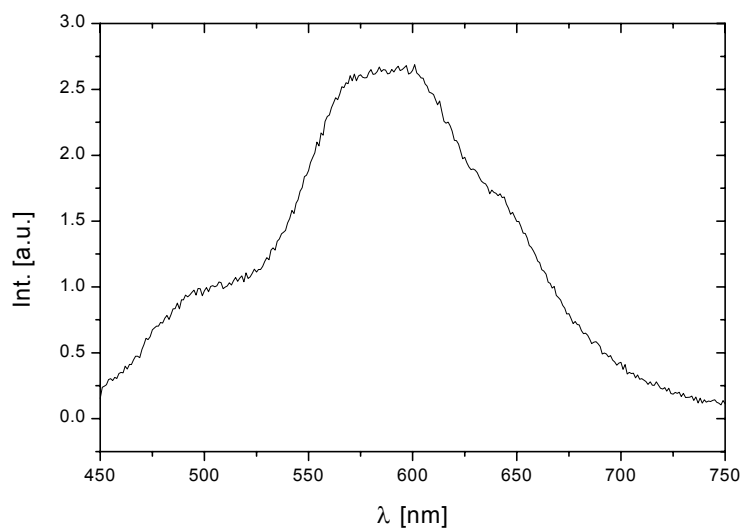


Abb. 31: EL-Spektrum von Poly(DisMA) mit 30% PSA

Ein allgemein großes Problem beim Betrieb organischer LEDs verursacht die Grenzfläche zwischen der ITO-Schicht und dem organischen Material.

Durch Verwendung von Baytron P[®] (siehe Abb. 32) als zusätzlicher Schicht zwischen Emittermaterial und ITO konnte die Elektrolumineszenz erhöht und die Einsatzspannungen gesenkt werden¹. Durch Kantenglättung auf der im Verhältnis zur Emitterschichtdicke sehr rauen ITO-Oberfläche verhindert die Baytron-P[®]-Schicht Spannungsspitzen für das aufliegende Emittermaterial. Zudem verbessert es die Lochinjektion² [60].

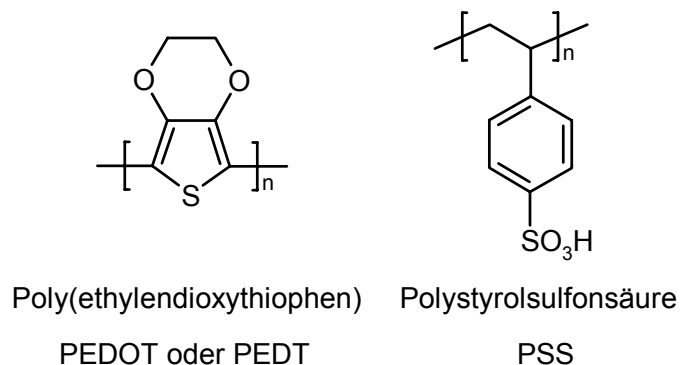


Abb. 32: Komponenten von Baytron P[®]

Bei den mit Baytron P[®] präparierten LEDs war eine Aufnahme von EL-Spektren möglich. Für die Präparation von LEDs mit Baytron P[®] wurde DisHexMA ausgewählt. Es besitzt eine niedrige Schmelztemperatur und kristallisiert langsamer als die übrigen Pentainmonomerderivate. Verglichen mit LEDs der anderen niedermolekularen Pentainderivate zeigte DisHexMA die größte Lichtausbeute. Ohne Baytron P[®] blieb die Einsatzspannung oberhalb von 15 V. Mit Baytron P[®] konnte die Einsatzspannung auf 7 V herabgesetzt werden. Abb. 33 zeigt die Kennlinie einer DisHexMA-LED unter Verwendung von Baytron P[®].

¹ Das kommerziell erhältliche Baytron P[®] besteht aus einer 1.2%igen wässrigen Emulsion von Poly(ethylenedioxythiophen) (PED(O)T), das mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) dotiert ist. Das gut leitende Beschichtungsmaterial wurde zuerst eingesetzt als Antistatikbeschichtung für elektronische Bauteile. Später wurde es für die Verwendung in LEDs entdeckt.

² Baytron P[®] ist im speziellen „LED grade“ erhältlich. Die Lösung für LEDs wird spincoating-fertig geliefert. Mit der empfohlenen Drehzahl 1800 rpm resultieren Schichtdicken von etwa 50 nm. Nach dem Beschichten wird zur Entfernung des Wassers eine halbe Stunde auf 125°C erhitzt. Danach ist die Schicht fest und unlöslich.

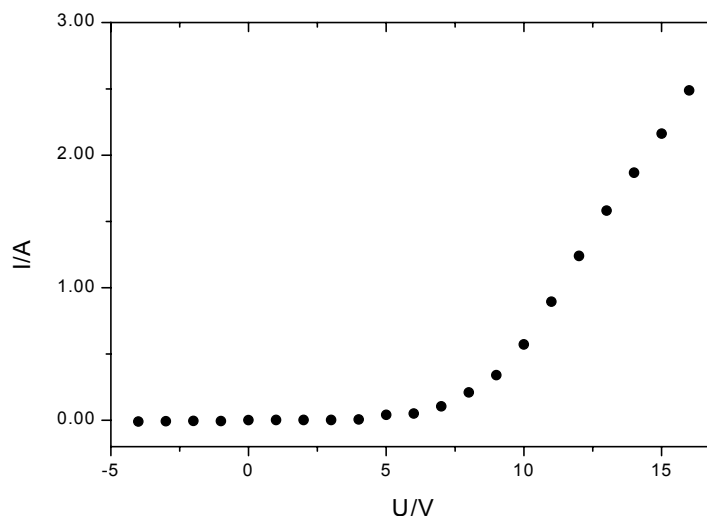


Abb. 33: Kennlinie einer LED mit DisHexMA unter Verwendung von Baytron P[®]

Die mit Baytron P[®] präparierten LEDs leuchteten sichtbar ab einer Spannung von 7,5 V. Jedoch nahm die Intensität im Laufe der Messzyklen ab, was auf eine Zersetzung des Materials schließen lässt. Abb. 34 zeigt die erste und eine spätere Elektrolumineszenzmessung der DisHexMA-LED sowie die Photolumineszenzspektren des DisHexMA in Lösung und in der Mesophase.

Das Maximum des Elektrolumineszenzspektrums ist gegenüber der Photolumineszenz in Lösung um 10 nm bathochrom verschoben und liegt damit im Bereich des Maximums der Lumineszenz der Substanz als Film. Im Gegensatz zur Elektrolumineszenz der LED ohne Baytron P[®] ist hier jedoch die Bande bei 450 nm stärker ausgeprägt.

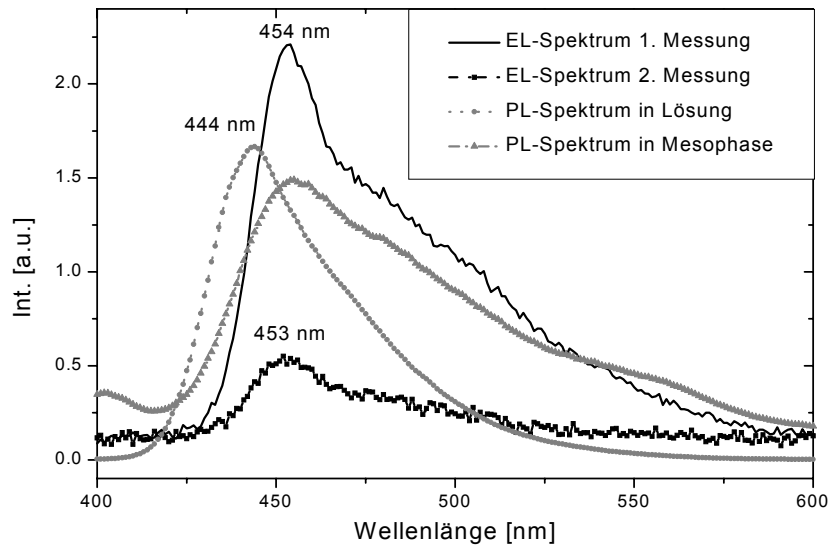


Abb. 34: EL- und PL-Spektren von DisHexMA

Die Instabilitäten der Elektrolumineszenz bei den Pentainsystemen ließen sich auch durch veränderte Präparationsmethoden nicht reduzieren. Es muss davon ausgegangen werden, dass das verwendete Emittermaterial unter den Bedingungen in der LED instabil ist.

Cyclovoltammetrische Messungen [40] zeigen die Ursache der geringen Lebensdauer der Pentain-LEDs.

Der Grund ist eine Irreversibilität der Redoxeigenschaften (überprüft für die niedermolekularen Pentaine DisOH, DisHexOH, DisMA, DisHexMA). Abb. 35 zeigt das Beispiel der cyclovoltammetrischen Untersuchung von DisHexMA. Oxidations- bzw. Reduktionsstufen treten nur in einer Richtung auf. Die Vorschubgeschwindigkeit hat dagegen keinen Einfluss auf die Lage der Stufen.

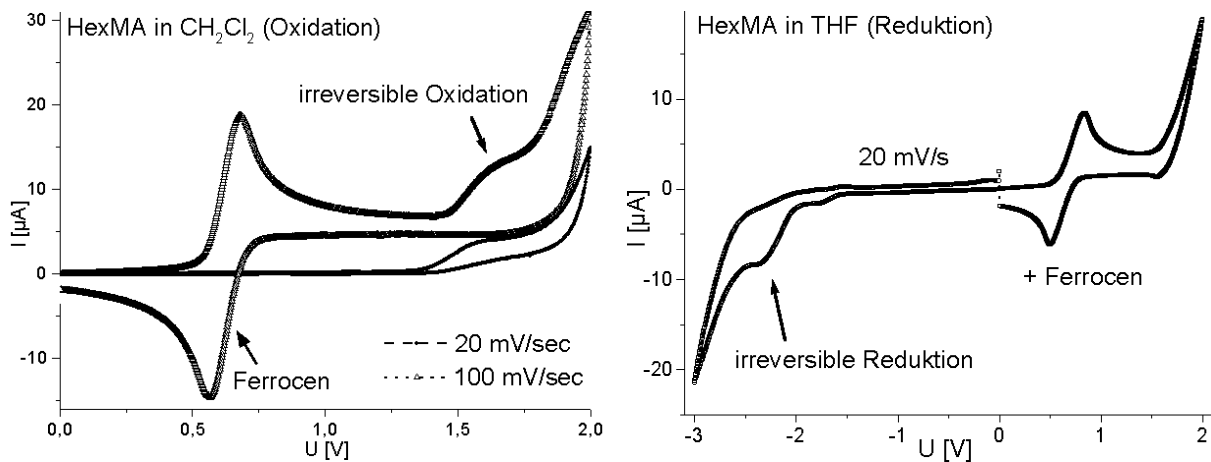


Abb. 35: Cyclovoltammetrie, Irreversibilität des Redoxverhaltens von DisHexMA. Links Oxidation in CH₂Cl₂ und rechts Reduktion in THF

Autokorrelator [61,40]

Gute technische Einsatzmöglichkeiten haben sich in Zweiphotonenexperimenten in der Anwendung als Autokorrelator ergeben. Dabei wird die Fähigkeit bestimmter Substanzen ausgenutzt (z.B. Anthracen und Pyren) mit der synchronen Absorption von zwei Photonen der halben eigentlich notwendigen Energie die Photolumineszenz anregen zu können [62]. An Naphtalin gelangen Singh und Bradley sogar Dreiphotonenabsorption [63].

Durch Bestrahlung mit zwei gleichzeitig emittierten kurzen Laserimpulsen, die in der Lösung „kollidieren“, lässt sich im Kollisionsbereich Photolumineszenz erzeugen. Da die Intensität wegen der notwendigen gleichzeitigen Absorption vom Quadrat der Anregungsintensität abhängt, ist die Emission in dieser Zone sehr stark erhöht. Bei entsprechend kurzen Pulsen hat dieser Bereich eine messbare Ausdehnung, über die die Pulslänge der Anregungspulse bestimmt werden kann. Ein berechnetes Strahlenprofil sowie ein intensitätsausgewertetes experimentell erhaltenes zeigt Abb. 36. Die Pentaine zeigen sehr gute Eigenschaften in einem solchen Autokorrelator und haben kommerzielles technisches Anwendungspotenzial.

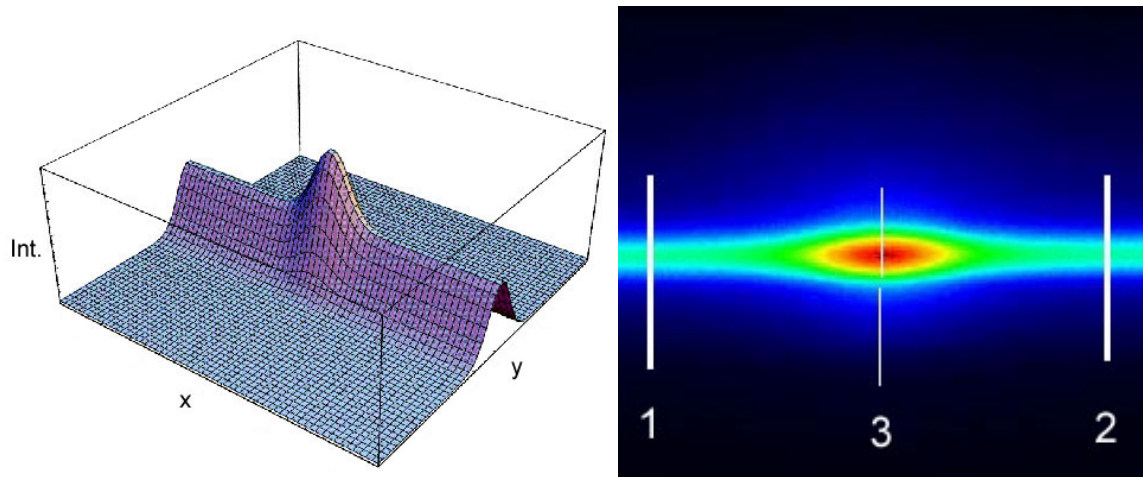


Abb. 36: Nach [61] berechnetes Strahlenprofil „kollidierender“ Pulse (links) und intensitätsausgewertetes experimentell erhaltenes Bild

1.5 Zusammenfassung Pentaine

Die untersuchten monomeren Pentainderivate liegen bei Raumtemperatur kristallin vor, bilden bei erhöhter Temperatur aber die diskotisch-nematische Phase aus. Ein polarer Substituent erhöht die Übergangstemperaturen deutlich und stabilisiert dabei die flüssigkristalline Phase. Die Kombination aus einem solchen die Ordnung stark erhöhenden, polaren Substituenten in Verbindung mit längeren peripheren Hexyloxyketten, die in der Regel die Übergangstemperaturen deutlich absenken, ergibt eine erhöht geordnete Phase. Es wird die kolumnar-nematische Phase ausgebildet.

Durch Polymerisation gelang die Hemmung der Kristallisation. Die Seitenkettenpolymere, mit Polymethacrylatrückgrat als Homopolymere realisiert, kristallisieren nicht, Copolymere (mit Ethylmethacrylat) bilden innerhalb von mehreren Tagen jedoch noch eine ungewöhnliche teilkristalline Ordnung aus. Nur die intrakolumnare Ordnung ist kristallin geordnet, eine Korrelation zwischen den Spalten existiert nicht. D.h. es handelt sich um eine außergewöhnliche, eindimensionale Ordnung. Die Homopolymere und Copolymere unterscheiden sich sonst in ihrem Phasenverhalten nicht. Sie bilden die diskotisch-nematische Phase aus. Der störende Einfluss der Polymerkette auf die Ordnung bewirkt relativ niedrige Übergangstemperaturen, und der Abstand der Diskoten zueinander ist leicht erhöht.

Mittels Dotierung mit einem Elektronenakzeptor (TNF) gelang durch Stabilisierung über Charge-Transfer-Wechselwirkungen die Induktion kolumnar-nematischer Phasen in Monomeren und Polymeren. Der Abstand der Diskoten in den Monomeren erhöht sich leicht mit zunehmender Konzentration, die intrakolumnare Ordnung geht dabei verloren. In den Polymeren ändern sich die ohnehin größeren Abstände nicht, es liegt dort auch bei niedrigen TNF-Konzentrationen kein regelmäßiger intrakolumnarer Abstand vor.

Die optischen Eigenschaften ändern sich in Abhängigkeit von der molekularen Ordnung. Sowohl Absorptions- als auch Photolumineszenzmaxima verschieben sich leicht bathochrom beim Übergang von Lösung zum Feststoff. Dies kann auf elektronische Wechselwirkungen der Pentainmoleküle untereinander zurückgeführt werden, die auch den exzitonischen Transport erleichtern.

Der Einsatz der Pentainderivate hat sich in LEDs als lochleitendes Matrixpolymer und als aktiv emittierendes Material bewährt. Die Einsatzfeldstärken ermöglichen Betriebsspannungen von unter 10 V, die blaue Elektrolumineszenz unterscheidet sich nicht signifikant von jener der Photolumineszenz in fester Phase. Ein Problem ist die geringe Lebensdauer aufgrund oxidativer Prozesse. Daneben haben im Fachbereich Physik durchgeführte Experimente eine gute Eignung der Pentaine für einen Einsatz in Autokorrelatoren ergeben.

2 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für ein System mit hoher diskotischer Ordnung: Triphenylene

In diesem Kapitel sollen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für ein System mit hoher flüssigkristalliner Ordnung diskutiert werden.

Am Beispiel des erstmals synthetisierten Ada-PBT werden zunächst die dynamischen, thermodynamischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften derartiger Triphenylene im Bulkzustand diskutiert, anschließend folgen die Abschnitte über die Mikro- bzw. Nanostrukturierungen.

2.1 Thermodynamisches Verhalten

Es war das Ziel, ein Derivat mit möglichst hoher Glastemperatur zu erhalten. Ada-PBT zeigt im in Abb. 37 dargestellten DSC-Diagramm eine Glastemperatur von ca. 80°C. Die Glasstufe ist nicht sehr deutlich ausgeprägt, so dass eine exaktere Bestimmung nicht möglich ist. Der sperrige Adamantanrest hat beim Ada-PPT zu einer Glastemperatur von 20°C geführt, dieser Einfluss des Adamantansubstituenten ist im Fall der kürzeren Butoxyketten des Ada-PBT noch ausgeprägter.

Bei 168°C folgt ein Phasenübergang mit einer geringen Übergangsenthalpie von 2.0 kJ/mol (entsprechend einer Übergangsentropie 4.5 J/(mol·K)). Die Übergangsenthalpie ist bezogen auf die Übergänge bei anderen Derivaten ca. drei mal so hoch. Bei den Triphenylenen wird der Kontakt zwischen benachbarten Kolumnen hauptsächlich über die Alkoxygruppen hergestellt. Im Fall des Ada-PBT ist die Wechselwirkung trotz der sperrigen Adamantanoylgruppen deutlich höher.

Bei 188°C geht das Material in die isotrope Phase über. Die Übergangsenthalpie beträgt 21.0 kJ/mol (entsprechend einer Übergangsentropie von 45 J/(mol·K)). Ada-PPT, hat einen im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen Wert.

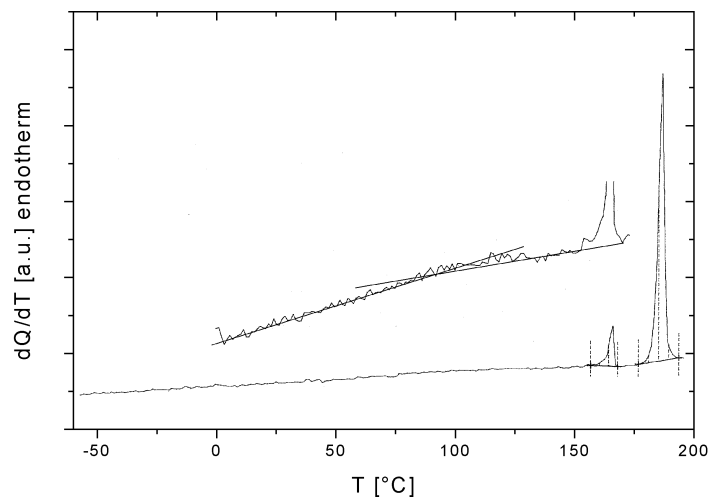


Abb. 37: DSC-Diagramm von Ada-PBT, 2. Aufheizkurve. Die obere Kurve ist in y-Richtung vergrößert, um die enthalpieschwache Glasstufe sichtbar zu machen

2.2 Struktur der ausgebildeten Phasen

Erwünscht war die Ausbildung einer möglichst hoch geordneten Mesophase. Das Röntgenweitwinkeldiffraktogramm (siehe Abb. 38) identifiziert die Niedertemperaturphase als Col_{hp} -Phase. Alle Reflexe können einem hexagonalen Gitter zugeordnet werden. Die Indizierung der Reflexe ist in Tab. 2 aufgeführt. Der Reflex mit der Zuordnung (100) rührt von der parallelen Anordnung der Kolumnen her. Der typische intrakolumnare Abstand liegt für Diskoten bei ca. 3.5 Å, entsprechend einem Wert für 2Theta von ca. 25°. An dieser Stelle erscheint im Diffraktogramm ein Doppelreflex. Wird die Größe der Repetiereinheit der Diskoten in Kolumnenrichtung als der doppelte intrakolumnare Molekülabstand definiert, lässt sich der normale „ordered“-Reflex des Doppelreflexes als (002) indizieren. Dies ermöglicht erst die Indizierung des gemischten Reflexes (211). Diese Verdopplung deutet auf eine Dimerbildung intrakolumnar benachbarter Moleküle hin [11]. Es ist zu erwarten, dass diese Dimerbildung Einfluss auf optische Eigenschaften, wie Absorption und Emission, hat. Dieses wird im weiteren Verlauf näher diskutiert werden.

Der amorphe Halo im Bereich von $2\theta = \text{ca. } 17 - 22^\circ$ (5.2 – 4.0 Å) wird von der flüssigkeitsähnlichen Verteilung der Alkylketten verursacht. Der gemittelte

Methylengruppenabstand unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.23 [55] liegt mit 4.3 – 4.5 Å innerhalb der gefundenen Abstände des Halos.

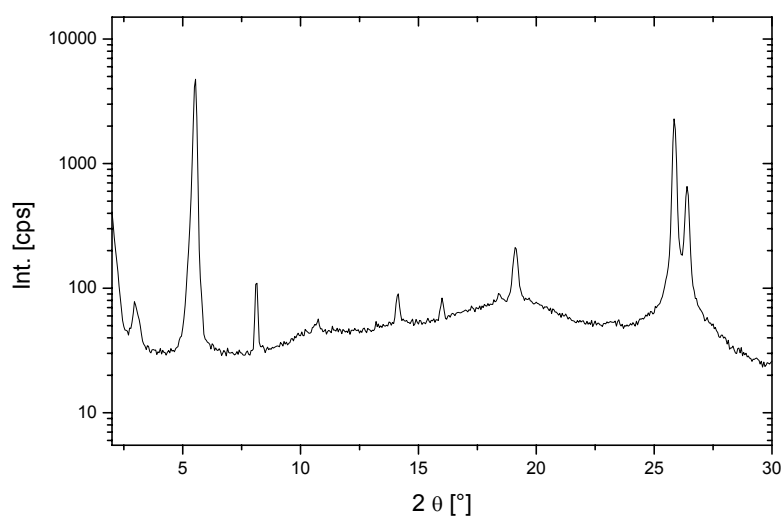


Abb. 38: Niedertemperatur-Diffraktogramm von Ada-PBT bei Raumtemperatur

Eine Besonderheit ist der Reflex bei $2\theta = 2.9^\circ$. Dies entspricht dem doppelten Netzebenenabstand des interkolumnaren Abstandes. Ein derartiger Reflex wurde schon bei asymmetrisch aromaten-substituierten Pentapentyloxytriphenylenderivaten gefunden, welche die Col_{ho} -Phase ausbildenden, und einer partiellen Phasenseparation der Substituenten zugeordnet [64]. Der Reflex muss daher als $(\frac{1}{2}00)$ indiziert werden.

Substanz	a_{hex}	d(100) [Å]	d(110) [Å]	d(200) [Å]	d(210) [Å]	d(002) [Å]	d(102) [Å]
Ada-PBT	18.5	16.0	10.9	8.2	6.25	3.44	3.37
Berechnet			9.3	8.0	6.05		3.31

Tab. 2.: Reflexlagen und Indizierung des Tieftemperaturdiffraktogramms

Für die Anordnungen der Überstruktur kommen zwei alternative Möglichkeiten in Frage, die in Abb. 39 dargestellt sind. Als Triebkraft für die Entmischung wird bei den

aromatensubstituierten Derivaten eine intermolekulare π - π -Wechselwirkung der Aromaten des Substituenten vermutet. Diese Erklärungsmöglichkeit scheidet bei Ada-PBT jedoch aus.

Ada-PBT ist die erste bekannte Substanz, die eine Col_{hp} -Phase mit Überstruktur (Col_{hp}^*) ausbildet. Mit 168°C ist dies gleichzeitig die thermisch stabilste bekannte Col_{hp} -Phase.

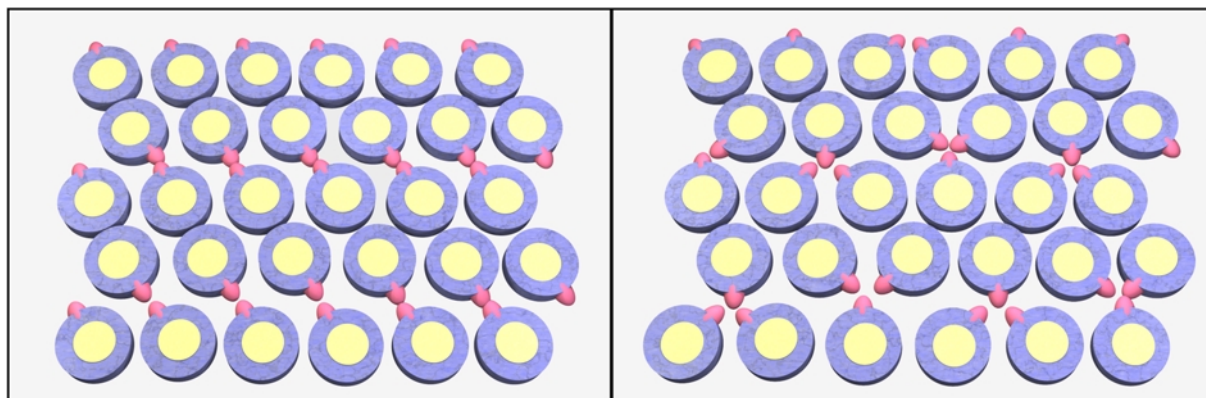


Abb. 39: Alternativen der Überstrukturen

Das Hochtemperaturdiffraktogramm von Ada-PBT zeigt analog zum Tieftemperaturdiffraktogramm alle Reflexe der hexagonal geordneten Phase. Anstelle des Doppelreflexes bei $2\theta = 25^\circ$ erscheint der typische asymmetrische Reflex der intrakolumnaren Ordnung. Auch in der Hochtemperaturphase tritt der $(\frac{1}{2}00)$ -Reflex der Überstruktur auf. Bei der ausgebildeten Phase handelt es sich folglich um die Col_{hp}^* -Phase. Die Indizierung der Reflexe ist in Tab. 3 dargestellt.

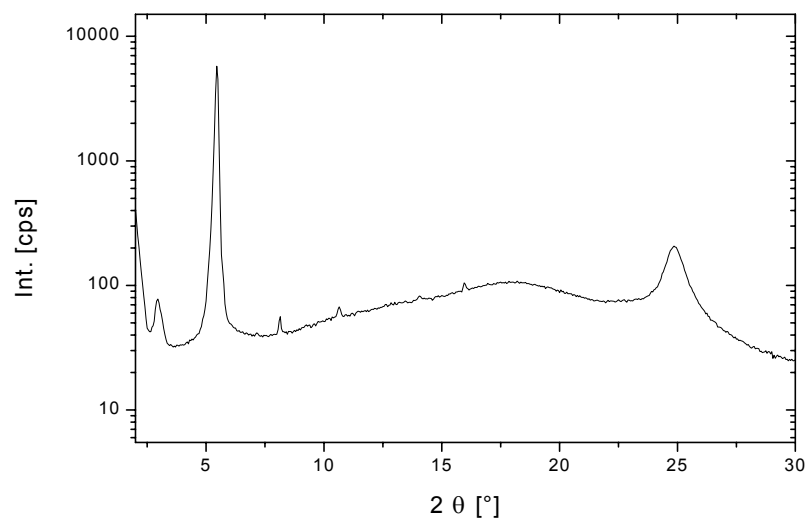


Abb. 40: Hochtemperatur-Diffraktogramm von Ada-PBT bei RT

Substanz	a_{hex} [Å]	$d(100)$ [Å]	$d(110)$ [Å]	$d(200)$ [Å]	$d(210)$ [Å]	$d(001)$ [Å]
Ada-PBT	18.7	16.2	10.9	8.3	6.25	3.58
Berechnet			9.4	8.2	6.16	

Tab. 3: Reflexlagen und Indizierung des Hochtemperaturdiffraktogramms von Ada-PBT

2.3 Dynamisches Verhalten

Aus NMR-Untersuchungen ist bekannt, dass die mit dem Verglasungsprozess verknüpfte Relaxation der Triphenylene die Rotation der Scheibchen ist. Dabei können die Diskoten auf ihren Plätzen 30°-Sprünge ausführen [65]. Triphenylene in der zweidimensional geordneten Col_{ho} -Phase zeigen WLF-Verhalten, wie es bei organischen Gläsern üblich ist. Das Verhalten ändert sich drastisch bei Übergang in die dreidimensional geordnete Col_{hp} -Phase: Dielektrische relaxations-spektroskopische Messungen haben gezeigt, dass die Relaxationsfrequenz an diesem Phasenübergang sprunghaft um ca. eine Größenordnung abnimmt. Hier

gehören die Triphenylene der Arrhenius-Gleichung und zeigen thermisch aktiviertes Verhalten [42]. Theoretisch kann der Unterschied zwischen starken und schwachen Gläsern z. B. auf unterschiedlich große Schwankungen der Koordinationszahlen zurückgeführt werden (kleine Schwankungen bei starken Gläsern). Die erhöhte, dreidimensionale Ordnung der Col_{hp} -Phase führt zu einer geringeren Schwankung der Koordinationszahl, was den Übergang von einem schwachen zu einem starken Glasbildner bewirkt. Das Auftreten von starken Gläsern bei organischen Glasbildnern ist überaus ungewöhnlich.

Zur Untersuchung der Dynamik wurde die dielektrische Relaxationsspektroskopie eingesetzt.

Das ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Derivat M5PBT zeigt das oben beschriebene Verhalten (siehe Abb. 41). Die durch Extrapolation auf 10^{-2} Hz ermittelte Glasübergangstemperatur beträgt -43°C . Sie entspricht gut der kalorimetrisch bestimmten von -41°C . Der Phasenübergang $\text{Col}_{\text{hp}} \rightarrow \text{Col}_{\text{ho}}$ liegt bei 88°C , am Phasenübergang springt die Relaxationsfrequenz um fast eine Größenordnung. Auch dieses Verhalten ist typisch für Triphenylene. Die Substanz ist ab Temperaturen von 188°C isotrop.

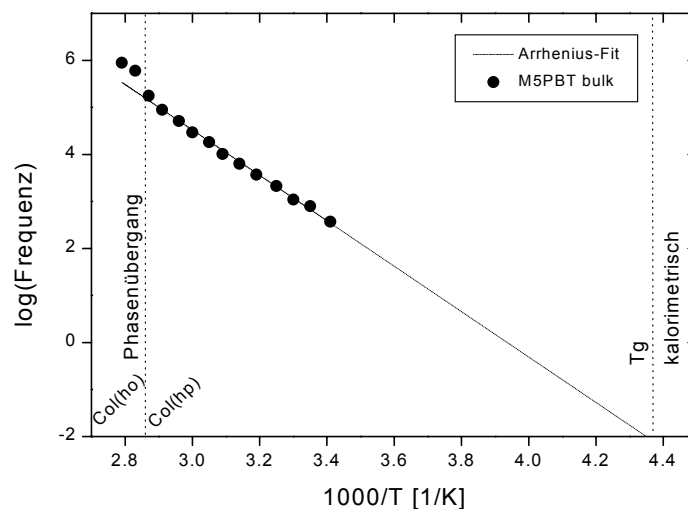


Abb. 41: Frequenz-Temperatur-Auftragung der α -Relaxation von M5PBT

Beim Ada-PBT gestaltete sich die Auswertung der dielektrischen Messungen schwieriger als beim M5PBT. Die molekularen Bewegungsprozesse des Ada-PBT

sind relativ langsam (was gleichbedeutend mit einer hohen Glastemperatur ist), so dass die Relaxationen erst bei Messtemperaturen von über 150°C vom Leitfähigkeitsanstieg getrennt sind (siehe Abb. 42). Man erkennt, dass die Kurven bei dem Übergang in die Col_{ho}^* -Phase intensitätsstärker und schmaler werden; ein typisches Verhalten der Triphenylenderivate am $\text{Col}_{\text{hp}}\text{-Col}_{\text{ho}}$ -Phasenübergang. Mit einer Anpassungsfunktion nach Havriliak-Negami [66,67], die den Leitfähigkeitsanstieg berücksichtigt, war es möglich, das Maximum des Verlustanteils der Relaxationen zu bestimmen.

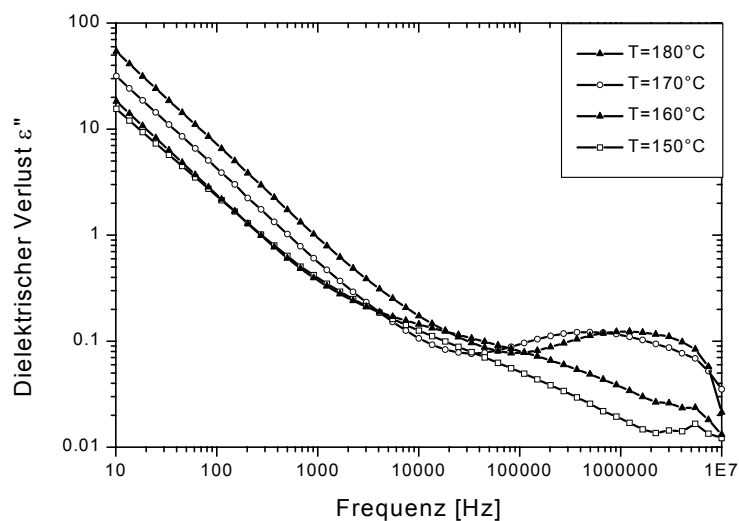


Abb. 42: Dielektrischer Verlust ϵ'' bei Ada-PBT bei Temperaturen ab 150°C

Eine Auswertung war nur für wenige Messpunkte und zum Teil mit großer Unsicherheit möglich. In Abb. 43 ist das Temperatur-Frequenzverhalten aufgetragen. Man erkennt den erwarteten Sprung der Relaxationsfrequenz am $\text{Col}_{\text{hp}}\text{-Col}_{\text{ho}}$ -Phasenübergang von fast einer Größenordnung. Letztlich verbleiben zwei Messpunkte in der Col_{hp}^* -Phase, was eine sichere Extrapolation auf 10^{-2} Hz unmöglich macht. Der Sprung der Relaxationsfrequenzen am Phasenübergang deutet jedoch daraufhin, dass auch Ada-PBT das für M5PBT und andere Triphenylene beobachtete typische starke Verhalten in der Col_{hp} -Phase und das schwache Verhalten in der Col_{ho} -Phase zeigt.

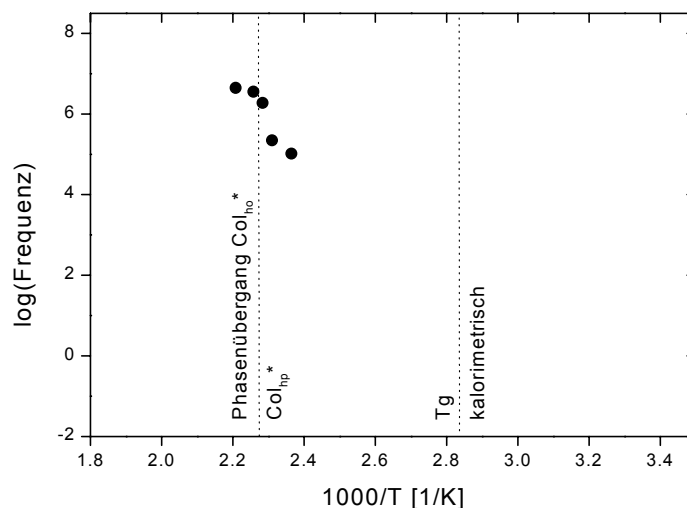


Abb. 43: Frequenz-Temperatur-Auftragung der α -Relaxation von Ada-PBT

2.4 Optische Eigenschaften

2.4.1 Absorption

Abb. 44 zeigt das Absorptionsspektrum von Ada-PBT in verdünnten Lösungen und in flüssigkristalliner Phase [68]. Das Spektrum in Lösung ist strukturiert. Der intensivitätsstärkste Übergang ist der $S_0 \rightarrow S_4$ -Übergang mit einem Maximum bei 277 nm, an dessen kurzwelliger Flanke eine vibronische Feinstruktur zu erkennen ist. Der nächststärkste Übergang ist der vom S_0 in den S_3 -Zustand. Man kann annehmen, dass in verdünnten Lösungen isolierte Einzelmoleküle vorliegen, was durch die vorhandenen vibronischen Übergänge erhärtet wird.

Das Spektrum der Substanz in flüssigkristalliner Phase ist deutlich unstrukturierter: es weist keine vibronische Feinstruktur auf und die Banden sind verbreitert. Eine deutliche hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Lösungsspektrum tritt beim $S_0 \rightarrow S_4$ -Übergang um 18 nm auf 259 nm auf. Die Intensitätsverteilung der Übergänge zueinander bleibt unverändert. Die schwache Bande bei 210 nm konnte bisher keinem Übergang zugeordnet werden.

Dieses Verhalten der Absorption wurde bereits bei anderen Pentaalkoxytriphenylenderivaten gefunden. Die Verschiebung und das Fehlen der vibronischen Feinstruktur wird auf die Bildung von Molekülaggregaten zurückgeführt.

Die erhöhte Ordnung der Diskoten, insbesondere die Anordnung in Kolonnen innerhalb der Mesophase führt nach Markovitsi zu starken exzitonischen Wechselwirkungen, die kollektive angeregte Zustände entlang der Kolonnen bewirken [69]. Die Verschiebung ist mittels quantenchemischer Simulationen berechnet worden. Abb. 45 zeigt die berechnete Korrelation zwischen der Anzahl der wechselwirkenden Diskoten und der resultierenden Verschiebung des Maximums. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass die Überlegungen grundsätzlich zwar richtig sind, der Vorgang in Wirklichkeit aber viel komplexer ist.

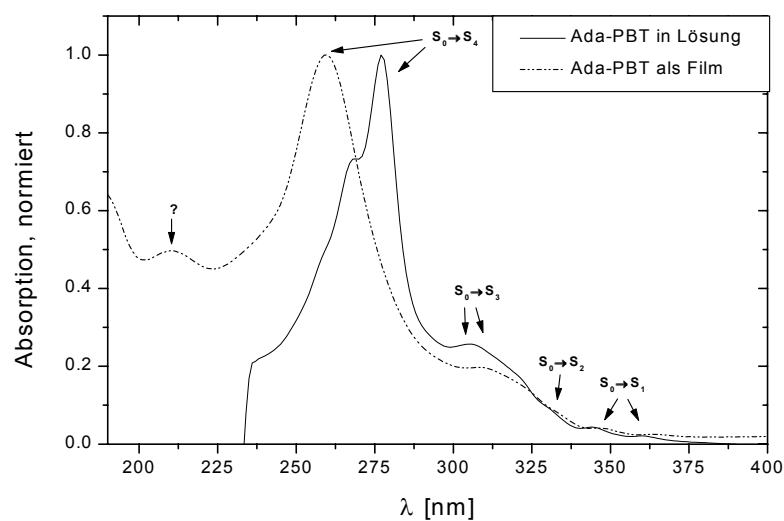


Abb. 44: UV-Vis-Spektrum von Ada-PBT in Lösung und als Film. Der starke Abfall der Absorption in Lösung ab 230 nm ist auf die Absorption des Lösungsmittel zurückzuführen

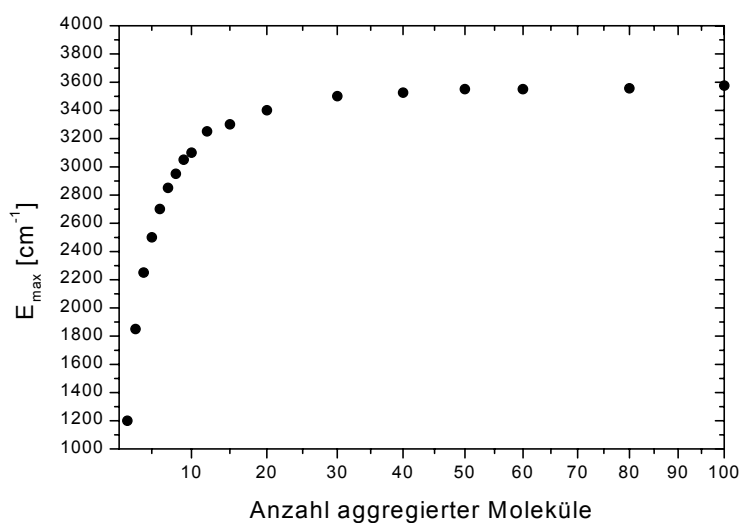


Abb. 45: Korrelation der Anzahl miteinander wechselwirkender Diskoten mit dem Betrag der Absorptionsverschiebung des $S_0 \rightarrow S_4$ -Überganges

2.4.2 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz weist mit einer bathochromen Verschiebung beim Übergang von der Lösung zum Film ein der Absorption ähnliches Verhalten auf, das jedoch nicht auf die Anzahl der miteinander wechselwirkenden Diskoten zurückzuführen ist, sondern auf die Orientierungsunordnung innerhalb eines Aggregates [70].

In verdünnten Lösungen ist das Spektrum geprägt von einer vibronischen Feinstruktur. Das Maximum liegt bei 385 nm. Das Spektrum der Substanz als Film ist unstrukturiert und gegenüber dem Lösungsspektrum bathochrom auf 395 nm verschoben (siehe Abb. 46). Interessanterweise liegt das Emissionsmaximum der analogen Pentapentyloxy-Verbindung (Ada-PPT) in flüssigkristalliner Phase bei 405 nm. Die Verschiebung ist also größer als beim Ada-PBT obwohl wegen der nicht vorhandenen Überstruktur eine vergleichsweise niedrigere Ordnung erwartet wurde. Die Länge der lateralen Alkoxyketten hat keinerlei direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften, weshalb die Lösungsspektren sich nicht unterscheiden.

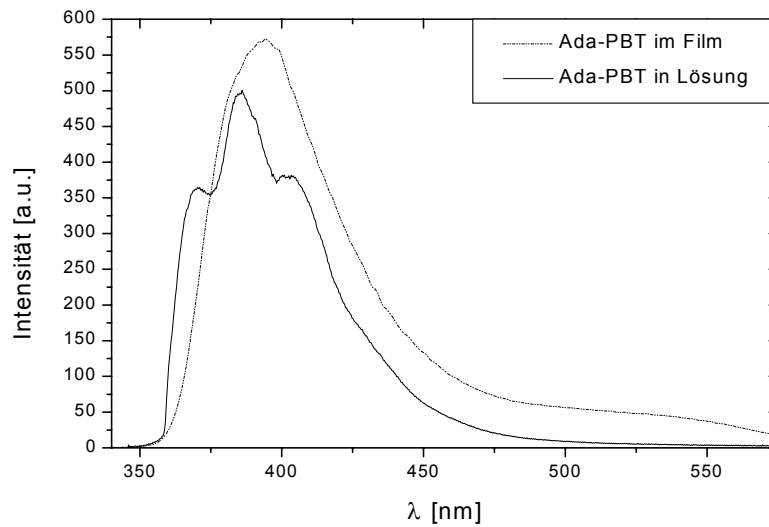


Abb. 46: Photolumineszenz von Ada-PBT in Lösung und als Film

Niederenergetische Bande

Bei Bestrahlung von Ada-PBT und -PPT im Bulkzustand bildet sich innerhalb einer Bestrahlungsdauer von wenigen Minuten eine niederenergetische Photolumineszenz mit einer Wellenlänge von ca. 520 nm aus, während die Intensität der hochenergetischen Bande bei 385 nm abnimmt (siehe Abb. 47).

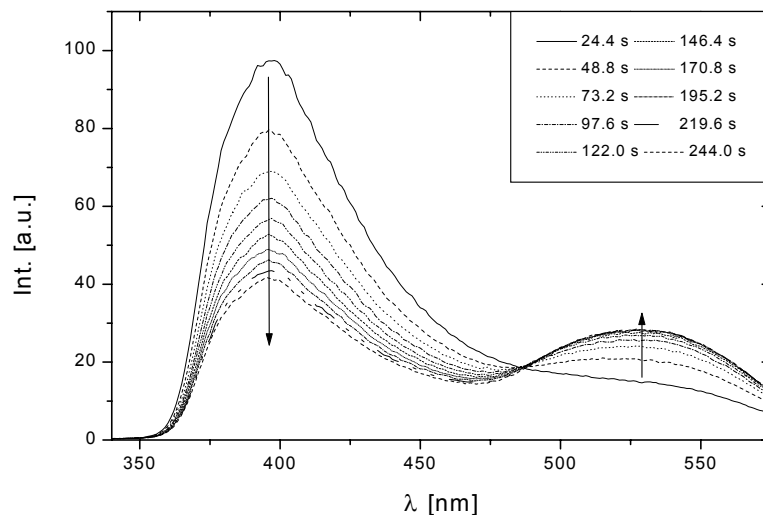


Abb. 47: Ausbildung der niederenergetischen Bande als Funktion der Bestrahlungsdauer

Bei noch längerer Bestrahlung im Bereich von Stunden nehmen die Intensitäten beider Banden ab und es kommt zur Ausbildung einer sehr breiten Emission bei 480 nm (siehe Abb. 48). Beide Prozesse sind irreversibel. Als mögliche Ursache für die Bildung der niederenergetischen Bande wurde die Bildung von dimeren Aggregaten postuliert, die in der Col_{hp} -Phase bereits im Grundzustand vorliegen. In den Dimeren könnten zwei Diskoten eine Orientierung zueinander einnehmen, die im angeregten Zustand nach Absorption eines Photons eine chemische Verknüpfung bewirkt. Die Dimere wirken als Fallen, die bevorzugt emittieren.

Der Endzustand mit einer breiten Emission bei 480 nm könnte auf die Emission von Degradationsprodukten, die unter Sauerstoffeinfluss entstanden sind, zurückgeführt werden.

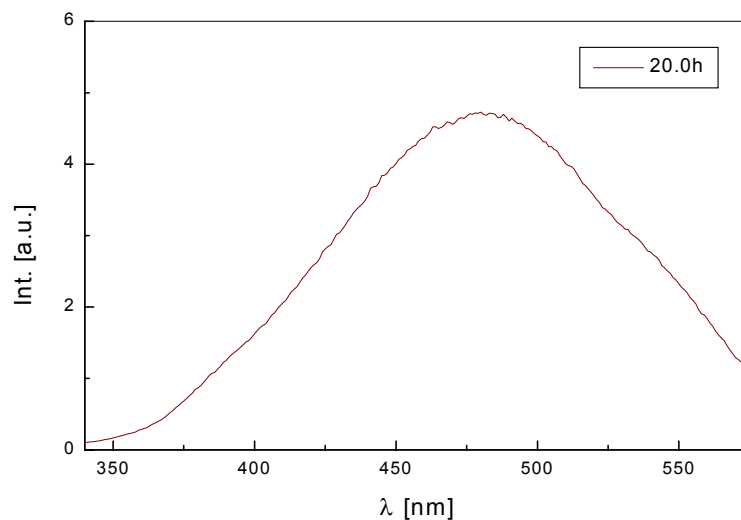


Abb. 48: PL-Spektrum nach 20h Bestrahlung

2.4.3 Anregungsspektren

Anregungsspektren liefern Hinweise auf die Absorption, die zu einer Emission führt. Emissionsbanden, die aus unterschiedlich entstandenen Exzitonen entstehen, lassen sich dadurch trennen. Die Anregungsspektren werden bei dem entsprechenden Emissionsmaximum aufgenommen. Aufgrund der gerätebedingten niedrigeren Auflösung des Fluoreszenz- im Vergleich zum UV-Vis-Spektrometer sind die Banden für Ada-PBT und -PPT breiter und unstrukturiert (siehe Abb. 49). Es ergab sich im

wesentlichen ein zu den UV-Vis-Spektren analoges Verhalten. Die Anregungsspektren der niederenergetischen Bande unterscheiden sich nicht signifikant von denen der höherenergetischen. Beide Emissionsprozesse werden also aus dem gleichen Absorptionsprozess gespeist.

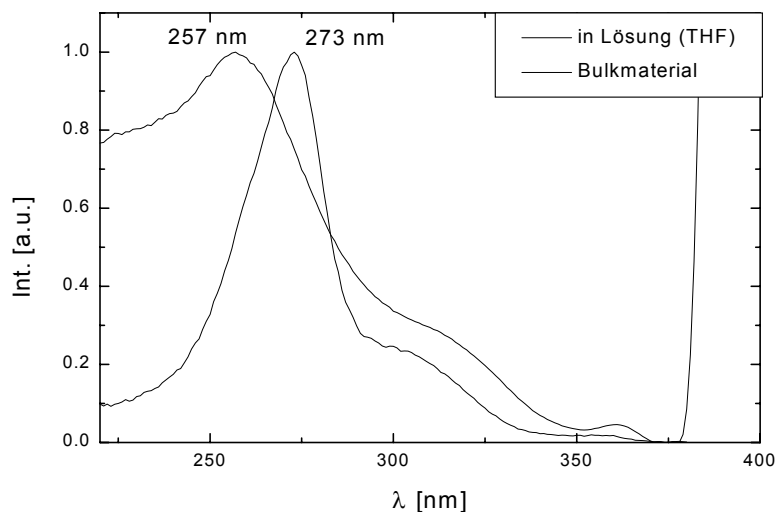


Abb. 49: Anregungsspektrum von Ada-PBT in Lösung im Vergleich zum Bulkmaterial

2.5 Anwendung

Die anisotropen Ladungsträgerbeweglichkeiten werden zum Teil in der Anwendung in organischen LEDs ausgenutzt [71,22]. Es ist bekannt, dass die Kolumnen der Diskoten nach dem Spincoaten der Filme in der Substratebene orientiert sind, durch Tempern aber in die senkrechte Orientierung übergehen (siehe Abb. 50) [72].

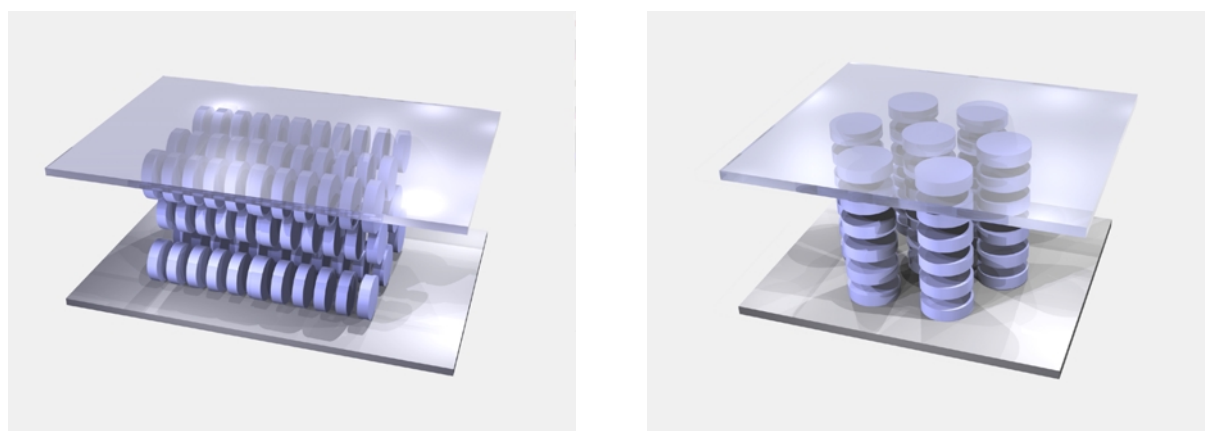


Abb. 50: Orientierungen der Kolumnen zum Substrat. links: ungetempert, parallel; rechts: getempert, senkrecht

Abb. 51 zeigt die Kennlinie einer Ada-PBT-LED vor und nach dem Tempern. Die senkrechte Orientierung führt zu stark erniedrigten Einsatzfeldstärken. Bei den möglichen verwendbaren Schichtdicken werden Einsatzspannungen von niedrigen und daher technisch bedeutenden 5 V erzielt. Weiter ändert sich die Form der Kennlinie: Die ungetemperte LED zeigt einen weicheren Anstieg im Bereich der Einsatzfeldstärke. Der Stromfluss der getemperten, umorientierten LED im negativen Ast wurde bereits von Stümpflen [71] gefunden. Der zugrunde liegende Mechanismus ist noch nicht bekannt.

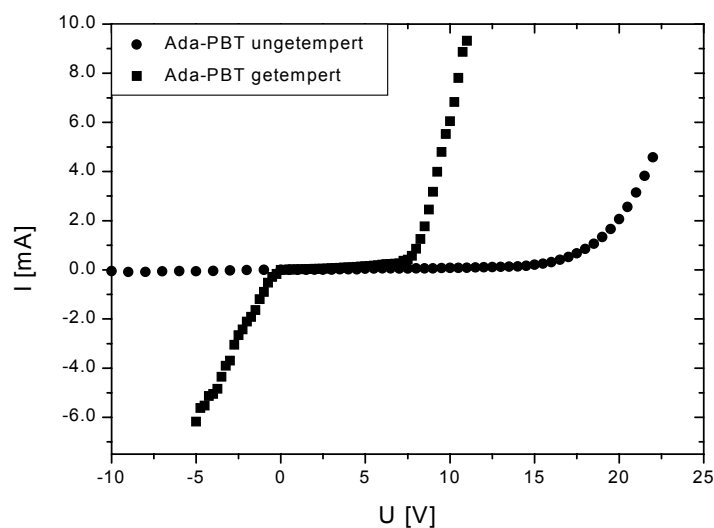


Abb. 51: Kennlinie einer Ada-PBT-LED vor bzw. nach Tempern

Die Elektrolumineszenz der Ada-PBT-LEDs war so gering, dass eine Aufzeichnung des grünlich-weißen Spektrums nicht möglich war. Durch Verwendung von Baytron P[®] [s. Abbildung 92] als zusätzlicher Schicht zwischen Emittiermaterial und ITO konnte die Elektrolumineszenz erhöht werden.

Bei den mit Baytron P[®] präparierten LEDs war eine Aufnahme von EL-Spektren möglich. Das Spektrum ist in Abb. 52 dargestellt. Es hat ein breites Emissionsmaximum bei ca. 480 nm und ähnelt stark dem PL-Spektrum nach längerer Bestrahlung.

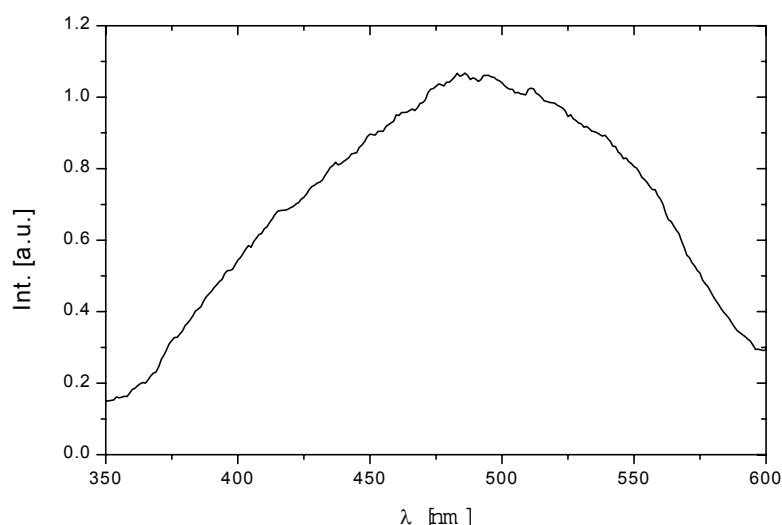


Abb. 52: Elektrolumineszenz einer Ada-PBT-LED

2.6 Zusammenfassung

Mit der Einführung eines sperrigen, unpolaren Adamantancarbonsäuresubstituenten in ein Pentabutoxytriphenylengerüst gelang die Darstellung eines Triphenylenderivates mit einer neuen hochgeordneten Phase. Die Col_{hp} -Phase bildet hier eine Überstruktur durch Separation der Substituenten aus, als Col_{hp}^* -Phase bezeichnet. Mit einer Übergangstemperatur von $168^{\circ}C$ handelt es sich dabei um die bisher stabilste Col_{hp} -Phase. Oberhalb $168^{\circ}C$ folgt die Col_{ho}^* -Phase. Es war weiter das Ziel, eine möglichst hohe Glasstemperatur zu erzielen. Diese beträgt bei Ada-PBT $80^{\circ}C$, die höchste bekannte Glasstemperatur eines Triphenylenmonomeren. Daher sind jedoch die molekularen Relaxationsprozesse so weit verlangsamt, dass die Dynamik nicht exakt untersucht werden konnte. Ansatzweise scheint sich das bekannte Verhalten eines starken Glasbildners in der Col_{hp} -Phase bzw. das eines schwachen in der Col_{ho} -Phase zu zeigen.

Das feinstrukturierte Absorptionsspektrum von Ada-PBT in Lösung mit einem Maximum bei 277 nm verschiebt sich bei Übergang in die flüssigkristalline Phase hypsochrom um 18 nm auf 259 nm. Das Spektrum verliert dabei seine vibronische Feinstruktur. Die Verschiebung kann auf die in flüssigkristalliner Phase kolumnar angeordneten Wechselwirkung der Diskoten zurückgeführt werden. Die Photolumineszenz zeigt ein analoges Verhalten, das auf die gleichen Ursachen

zurückgeführt werden kann. Hier liegen die Maxima bei Wellenlängen von 385 (Lösung) bzw. 395 nm (flüssigkristalline Phase). In der flüssigkristallinen Phase nimmt nach Bestrahlung im Bereich von wenigen Minuten die Emissionsbande bei 395 nm ab, während sich eine neue mit einer Wellenlänge von 520 nm ausbildet. Nach stundenlanger Bestrahlung ergibt sich durch Oxidationsprodukte eine einzige, breite Emission bei ca. 480 nm.

Es gelang, die elektrooptischen Eigenschaften von Ada-PBT durch die Präparation von LEDs anzuwenden. Das Spektrum der für das Auge grünlichen Elektrolumineszenz ähnelt dem der PL der oxidierten Probe. Die Betriebsspannung liegt mit niedrigen 7 V in einem für technische Anwendungen günstigen Bereich.

3 Mikrostrukturierung

LEDs mit großen, einheitlichen Flächen haben den Nachteil, dass sie nur in einer Farbe leuchten können. Wünschenswert sind LEDs, die Mischfarben emittieren, wozu auch weißes Licht emittierende LEDs zählen, oder bei denen im Betrieb die Farbe variiert werden kann. Dazu ist es notwendig, getrennte, verschiedene Farben emittierende Bereiche in einer LED zu erzeugen. Aber auch in anderen Bereichen der Elektronik sind Mikrostrukturierungen organischer Filme wünschenswert. Denkbar wären z. B. Feldeffekttransistoren mit Diskoten als Gate.

Eine Möglichkeit mikroadressierbare LEDs zu fertigen besteht darin, die Mikrophasenseparation nur begrenzt miteinander mischbarer Polymere in Guest-Host-Systemen und den Solvatochromieeffekt eines Chromophors auszunutzen. Tris[4-(pyridin-4-ylethyl)phenyl)amin] (PSA, siehe Abb. 53), ein Chromophor aus der Tristilbenfamilie, besitzt zwei potentielle Emissionsbanden (im Bereich von 475 nm bzw. 560 nm), die je nach verwendeter Matrix verschoben sein können sowie in unterschiedlicher Gewichtung ausgebildet oder vollständig unterdrückt. In Polynorbornen (PN) z. B. wird die höherenergetische Bande ausgebildet, in Durel[®] dagegen die niederenergetische. Durch Spincoating einer Mischung aus PN, Durel[®] und PSA entsteht durch Phasenseparation ein matrixseparierter Film mit Strukturgrößen im Bereich einiger Mikrometer. Man erhält eine LED, die mikrostrukturiert zwei Bereiche mit sehr unterschiedlicher Emissionswellenlänge besitzt [21].

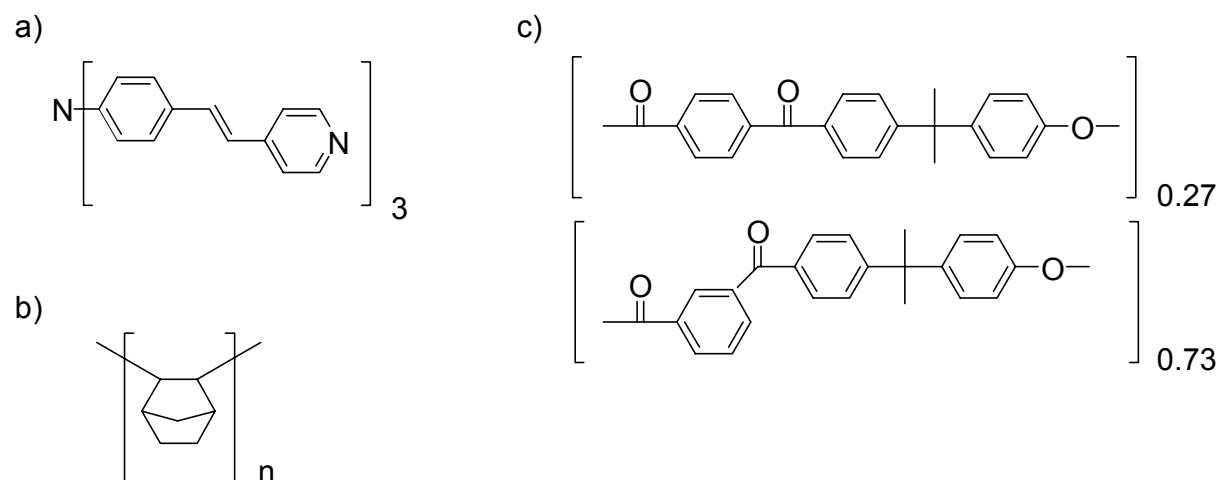


Abb. 53: Strukturformeln von a) PSA, b) PN und c) Durel[®]

Die Suche nach neuen Wegen für eine Mikrostrukturierung von niedermolekularen, flüssigkristallinen Filmen lag daher nahe. Ein Merkmal von flüssigkristallinen Systemen ist ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation. Bei der Präparation von PSA-dotierten LEDs mit einer Triphenylenmatrix (Cyclohexanoat-PPT), bei der nach dem Spincoaten die üblichen homogenen Filme erhalten wurden, traten nach Tempern der Filme knapp oberhalb der Isotropisierungstemperatur des Diskotens regelmäßige hexagonale Strukturen auf. Die Größe der Hexagone betrug einige zehn Mikrometer (siehe Abb. 54).

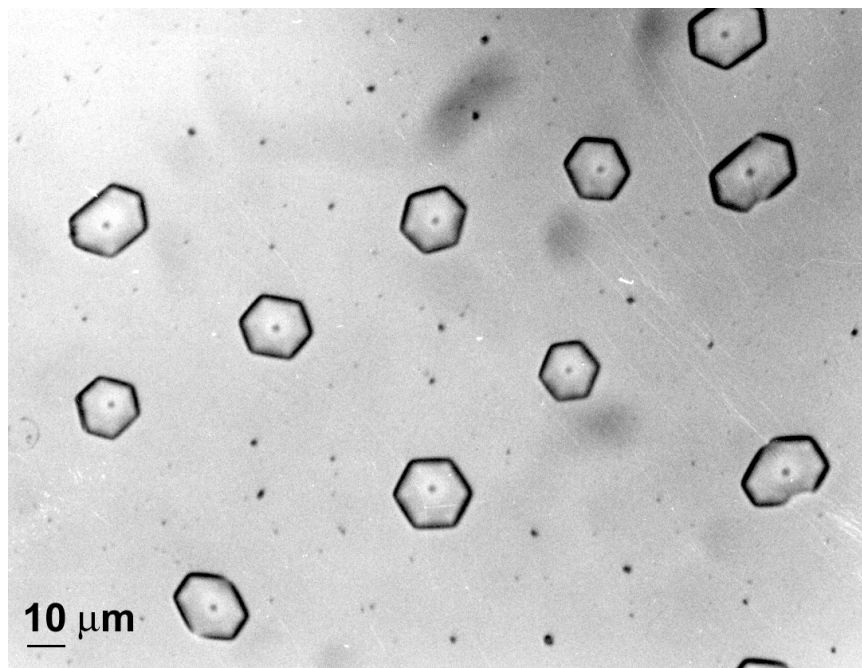


Abb. 54: Polarisationsmikroskopisches Bild eines Filmes nach Tempern

Um das beobachtete Phänomen [73] als einen neuen Selbstorganisationsprozess zur Mikrostrukturierung von diskotischen Filmen z. B. für die Präparation organischer LEDs nutzen zu können, ist es notwendig, den Prozess kontrollieren zu können. Dazu und um den Prozess weiter zu optimieren, müssen neben dem Aufbau der Hexagone die Strukturbildungsprozesse und deren Kinetik verstanden werden. Über die externen Parameter, wie Substrateigenschaften, Mischungsverhältnisse, Abkühlraten etc., sollten sich dann die Eigenschaften der Mikrostrukturen steuern lassen.

Zur Untersuchung der Strukturbildungsprozesse wurden Filme aus M5PBT präpariert, wobei der Anteil an PSA, das Substrat, die Abkühlraten und die Schichtdicken variiert wurden. Untersucht wurden anschließend die Auswirkung der Parameter mittels optischer (Polarisations- und Fluoreszenzauflicht-) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die molekulare Ordnung mittels 2D-Weitwinkelröntgenstreuung.

Anhand temperatur- und zeitabhängiger Messungen der Größe der Hexagone sollte ein modifiziertes Modell zur Strukturbildungskinetik erstellt werden.

3.1 Einfluss der Schichtdicke

Durch Variation der Lösungskonzentration kann die Schichtdicke der mittels Spincoating hergestellten Filme von 40 – 200 nm eingestellt werden. Innerhalb dieses Bereichs hat die Filmdicke keinen Einfluss auf die Strukturierung.

3.2 Einfluss des Substrats

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Substrat auf die Ausbildung der hexagonalen Strukturen hat, wurde bei einer Schichtdicke von ca. 80 nm die PSA-Konzentration (10%) und die Abkühlrate (1 K/min) konstant gehalten. Als Substrate wurden Glas, ITO-beschichtetes Glas (ITO) und mit Polyimid (PI, siehe Abb. 55) (jeweils gebürstet und ungebürstet) beschichtetes Glas sowie ITO verwendet.

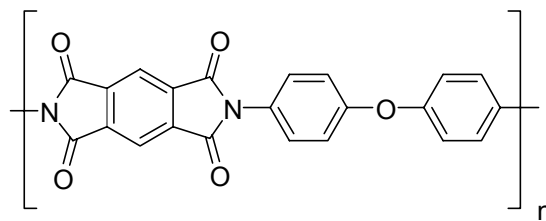


Abb. 55: Strukturformel des verwendeten Polyimids

Auf Substraten mit großer Rauigkeit (gebürstete PI-Substrate) traten wenige Hexagone auf. Die Strukturen waren in Form und Größe hier sehr unregelmäßig.

Bei verschiedenen Substraten mit ähnlich niedriger Rauigkeit traten trotzdem Unterschiede in der Qualität der ausgebildeten Strukturen auf. Dabei zeigte sich,

dass auf Substraten mit geringeren Oberflächenenergien regelmäßiger Strukturen ausgebildet werden. Eine Erhöhung der Oberflächenenergien wirkt sich dagegen nachteilig auf die Größenverteilung und die Regelmäßigkeit der Strukturierung aus. Die beste Qualität wurde auf den für die LED-Präparation verwendeten ITO-Substraten und PI-beschichtetem Glas erzielt. Daher wurde üblicherweise ITO als Substrat für die Untersuchungen verwendet.

3.3 Einfluss der Abkühlrate

Bei konstanter Schichtdicke (ca. 80 nm), ITO-Substraten und einem PSA-Anteil von 10-15% zeigt sich eine erhebliche Auswirkung der Variation der Abkühlrate. Während niedrige Abkühlraten eine höhere Qualität bewirken, werden bei Abkühlraten oberhalb von 3 K/min überwiegend dendritische Strukturen ausgebildet (siehe Abb. 54). Eine Abkühlrate von 1 K/min liefert regelmäßige Sechsecke in akzeptablen Zeiten und war die Standardabkühlrate bei den Untersuchungen.

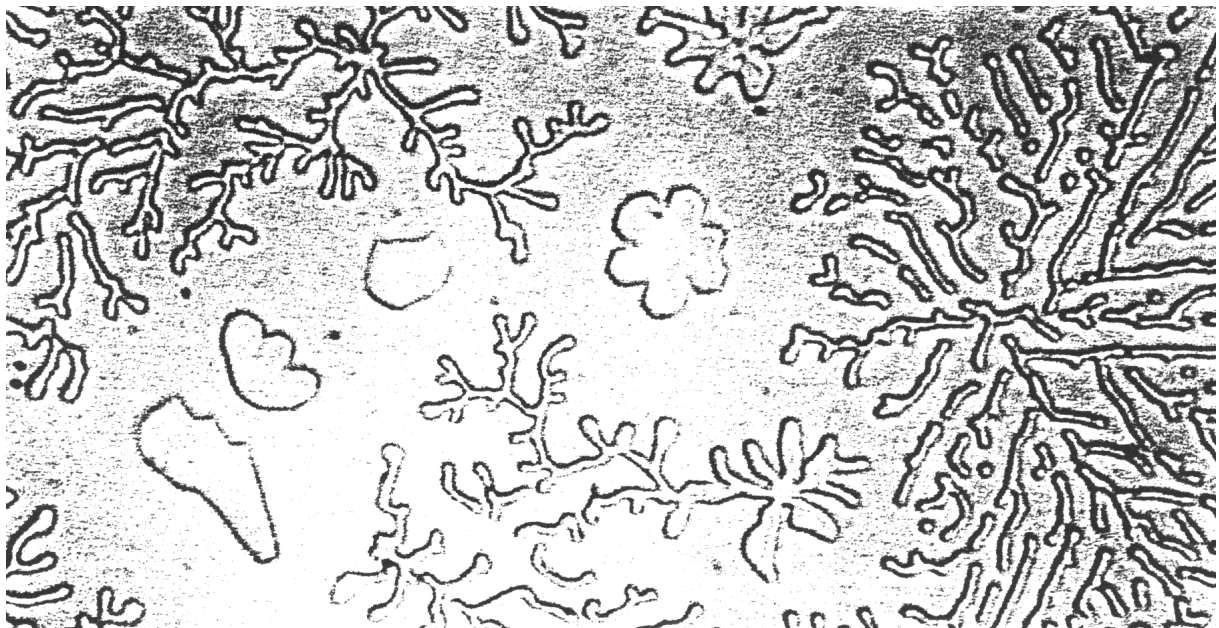


Abb. 56: Dendritische Strukturen bei Abkühlraten > 5 K/min

3.4 Einfluss der PSA-Konzentration

Bei den Untersuchungen zur PSA-Konzentration hat sich herausgestellt, dass bei Abwesenheit des Chromophors nur unregelmäßige, geschwungene Strukturen entstehen, auch bei sehr niedrigen Abkühlraten von 0.1 K/min. Bereits geringe

Konzentrationen von einigen wenigen Prozent an PSA erzeugen die gewünschte regelmäßige Strukturierung. Ab einem Anteil von 10% tritt im Inneren eines Hexagons ein Punkt auf. Bei weiter zunehmender Konzentration erscheint bei Betrachtung im Polarisationsmikroskop um die Strukturen herum ein gelber Rand (siehe Abb. 57a). Gleichzeitig ist ab einer Konzentration von 25% PSA der Punkt in den Hexagonen nicht mehr zu beobachten (siehe Abb. 57b). Aufgrund der gelben Farbe des Randes liegt der Schluss nahe, dass es sich dabei um eine Anreicherung des Chromophors handelt.

Um diese Frage zu klären wurde der Aufbau der Strukturen mittels Fluoreszenzauflichtmikroskopie, AFM und WAXS näher untersucht.

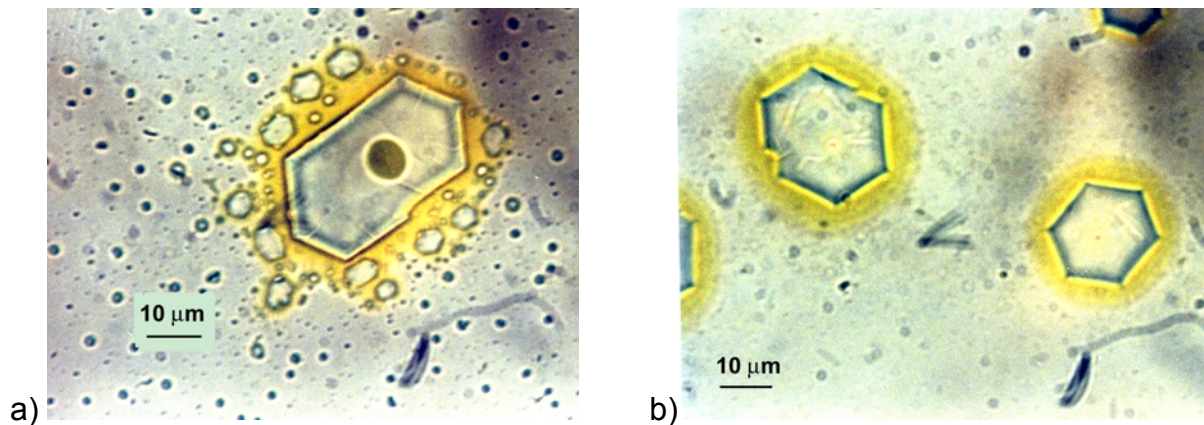


Abb. 57: a) bzw. b): Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer Probe mit 15% bzw. 25% PSA

3.5 Aufbau der Hexagone

Die Abb. 58a) und b) zeigen fluoreszenz-auflichtmikroskopische Aufnahmen, bei denen mit blauem Licht angeregt wurde. Man erkennt deutlich die grüne Fluoreszenz des PSA in den Rändern um die Strukturen (M5PBT emittiert unter diesen Bedingungen nicht) und bei der 15%igen Probe zusätzlich die Fluoreszenz des Punktes in der Mitte jedes Hexagons. Offenbar findet bei der Strukturbildung eine zumindest partielle Entmischung statt.

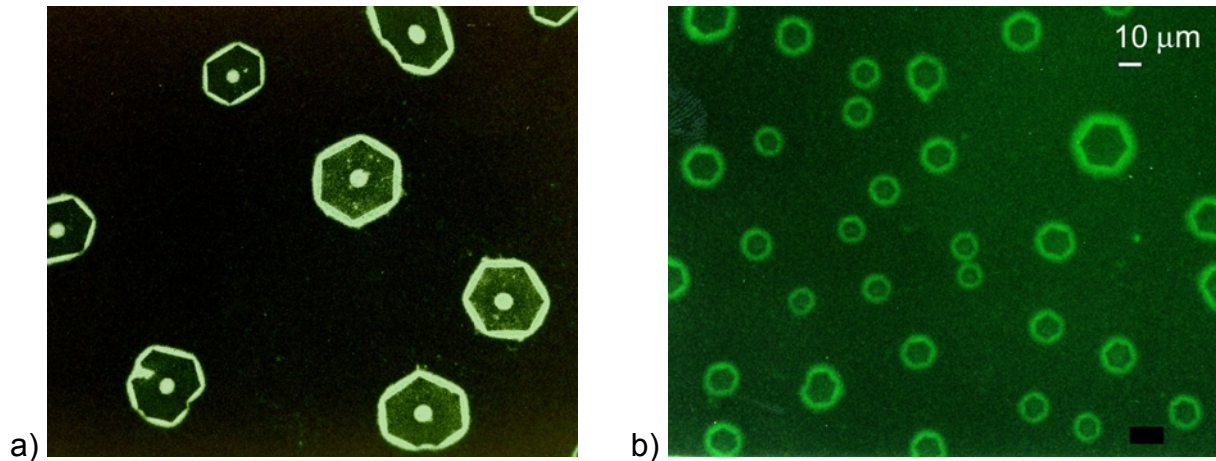


Abb. 58: Fluoreszenz-Auflichtmikroskopie an einer a) 15%igen Probe (der Maßstab ist etwa doppelt so groß wie bei der rechten Aufnahme) und b) 25%igen PSA-dotierten Probe

Die verwendeten lichtmikroskopischen Methoden sind nur in der Lage zweidimensionale Bilder zu liefern. Die dreidimensionale Form kann mit AFM-Messungen ermittelt werden. Die Hexagone haben eine laterale Ausdehnung von bis zu 20 μm und eine Höhe von ca. 1 bis 2 μm . Das Höhenprofil kann dabei variieren. Alle Hexagone weisen steile Außenkanten auf. Vom ca. 1 Mikrometer hohen Rand zum Zentrum hin kann die Höhe leicht abfallen, während sich in der Mitte meist eine kleine Erhebung befindet. In Abb. 59 ist eine für eine PSA-Konzentration von 15% typische AFM-Aufnahme dargestellt. Man erkennt einen diffusen Rand um das scharf abgegrenzte Hexagon herum. Dabei handelt es sich um den bereits in der Fluoreszenzmikroskopie sichtbaren PSA-angereicherten Bereich. Die Steigung in diesem Randbereich ist flacher als die des eigentlichen Hexagons. Zum Zentrum hin fällt die Höhe nicht wieder ab. Auch hier ist der im Lichtmikroskop erscheinende Punkt in der Mitte jeder Struktur als abgesetzte Erhebung zu erkennen.

Bei Erhöhung der PSA-Konzentration auf 25% erhält man wieder ausschließlich Strukturen mit zum Zentrum hin abfallenden Höhenprofilen. Der diffuse Rand ist größer und der Punkt in den Zentren ist verschwunden (siehe Abb. 59).

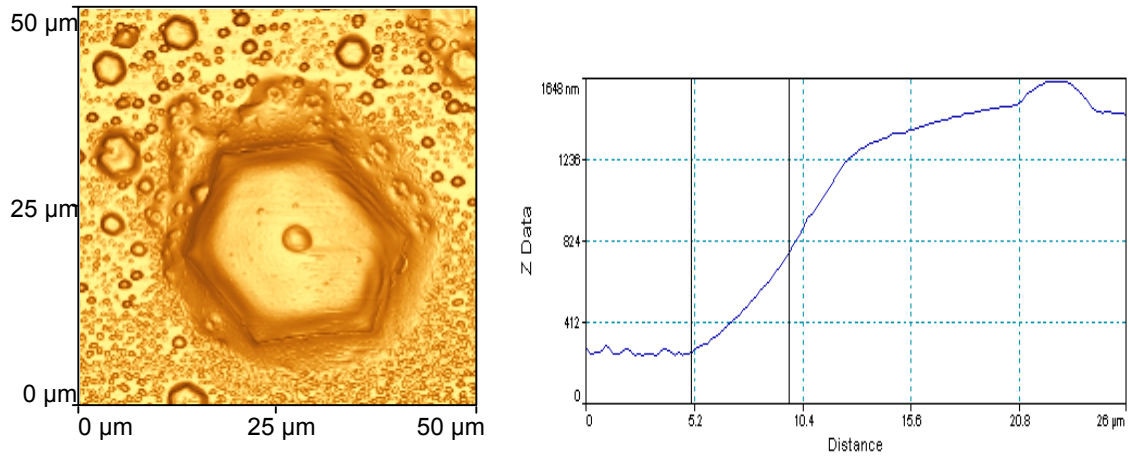


Abb. 59: AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von Hexagonen bei einer PSA-Konzentration von 15%

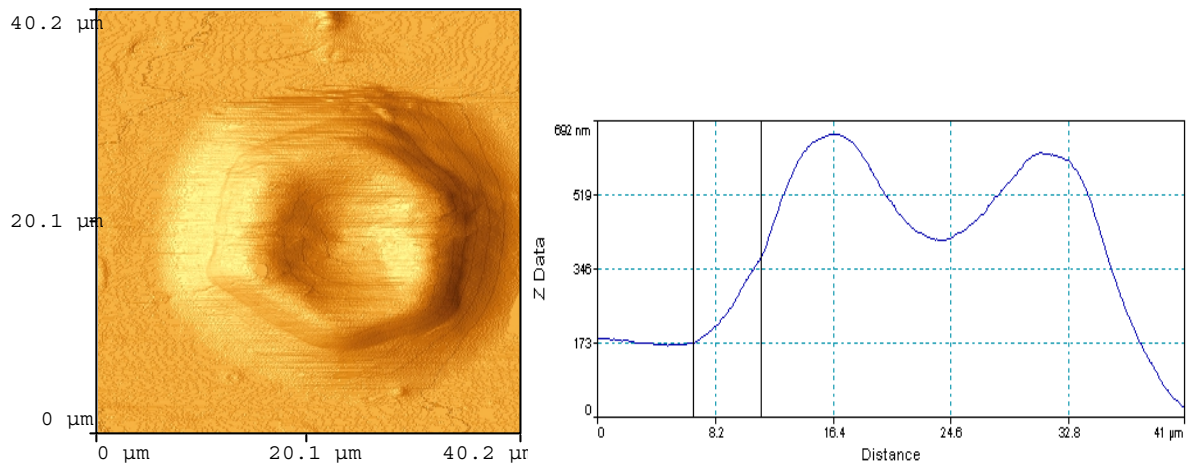


Abb. 60: AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von Hexagonen bei einer PSA-Konzentration von 25%

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die hexagonalen Strukturen eine laterale Ausdehnung von einigen 10 μm haben. Die Höhe beträgt 1 bis 2 μm . Dies ist ein unerwartet hoher Wert, da die Filmdicke, aus denen die Strukturen wachsen, ca. 100 nm beträgt. Bei der Bildung der Hexagone findet offenbar zumindest bei höheren Konzentrationen an PSA eine mindestens partielle Entmischung statt. Das Chromophor reichert sich dabei um die Hexagone herum und bei einigen Konzentrationen auch auf diesen im Zentrum an.

Molekulare Ordnung

Die Kolumnen sind nach Tempenn senkrecht zum Substrat orientiert. Die makroskopische, regelmäßig hexagonale Form sollte dann die mikroskopische Anordnung der Kolumnen in ihrer Einheitszelle widerspiegeln. Ein einzelnes Hexagon entspräche dabei einer Monodomäne mit einer einheitlichen Orientierung des lateralen Gitters. Um dies zu überprüfen, wurden WAXS-Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein Synchrotronstrahl mit einem Durchmesser von einigen hundert Mikrometern verwendet, so dass nahezu einzelne Hexagone untersucht werden konnten. Abb. 61 zeigt die erhaltenen Streumuster bei Durchstrahlung der Probe senkrecht zum Substrat. Man erkennt deutlich das hexagonale punktförmige Streumuster, was die senkrechte, einheitliche Orientierung der Kolumnen in einem Hexagon belegt. Für den interkolumnaren Abstand ergibt sich mit ca. 16.4 Å der erwartete Wert des Bulkmaterials. Das Signal etwas links vom Zentrum ist ein Teil des nicht vollständig geblockten Primärstrahls. Neben den drei intensivsten Signalen links oben (die unterschiedlichen Intensitäten sind durch den Messaufbau bedingt) ist je ein weiteres, schwächeres Signal zu erkennen, das vermutlich von einem zweiten durchstrahlten Hexagon stammt.

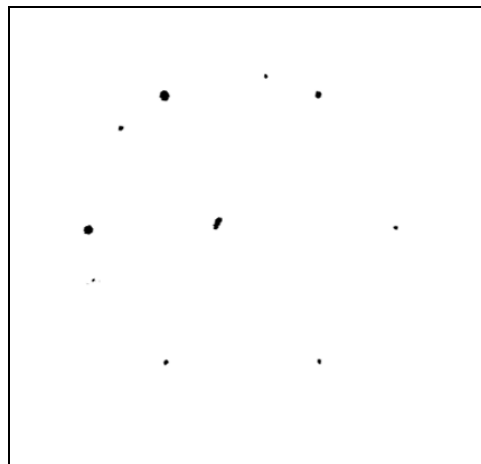


Abb. 61: Streumuster bei Durchstrahlung senkrecht zur Substratebene

3.6 Strukturbildungskinetik

Die Strukturbildungskinetik zeigt ein völlig unerwartetes Verhalten. Der Durchmesser der Hexagone ist eine Funktion der Unterkühlung. Die Größe steigt mit zunehmender Unterkühlung an, nicht mit fortschreitender Zeit wie nach der klassischen Kristallisationskinetik zu erwarten.

3.6.1 Temperaturabhängigkeit der Strukturbildung

Die PSA-Konzentration der auf ITO präparierten Proben für die Kinetikuntersuchungen betrug 10 – 15%, die Schichtdicke ca. 80 nm. Nach dem Erhitzen in die isotrope Phase wurde mit einer Abkühlrate von 1 K/min abgekühlt, bis die ersten Strukturen gerade erkennbar waren. Diese Temperatur wurde als $\Delta T = 0$ definiert. In Abb. 62 sind die Durchmesser (d) der Sechsecke gegen den Grad der Unterkühlung für zwei verschiedene Abkühlschritte (1 bzw. 5 K/min) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Daten sehr gut übereinstimmen. Die Größe der Hexagone ist also nicht kinetisch von der kritischen Keimgröße, die ein Wachstum ermöglicht, kontrolliert. In einem solchen Fall würde der Durchmesser mit zunehmender Unterkühlung abnehmen [74].

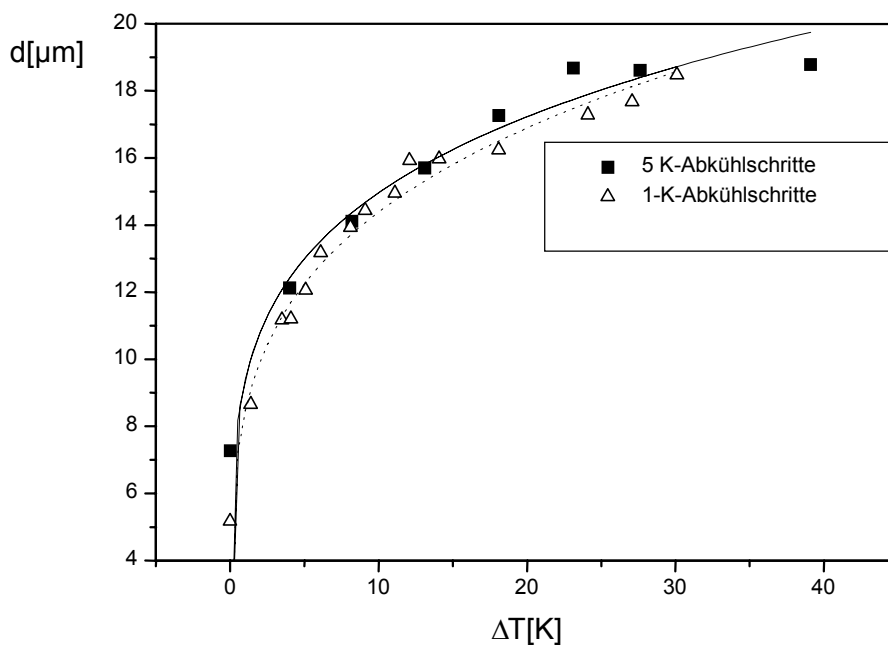


Abb. 62: „Wachstumskurven“ für unterschiedlich große Abkühlschritte (punktierte Ausgleichskurve: Potenzfunktion $d = b \cdot \Delta T^c$ mit $b = 8.4$, $c = 0.23$; durchgezogene Ausgleichskurve: $d = b \cdot \Delta T^c$ mit $b = 9.4$ und $c = 0.2$)

Der Temperaturbereich, in dem sich der volle Durchmesser der Hexagone ausbildet, beträgt 30 bis 40°C. Bei geringer Unterkühlung sind die Strukturen zunächst rund. Die sechseckige Form wird erst bei zunehmender Abkühlung ausgebildet.

An die erhaltenen Messwerte aller Proben lassen sich Kurven durch eine Potenzfunktion ($d=b\cdot\Delta T^c$) anpassen, deren Exponenten zwischen 0.15 und 0.25 liegen.

Da die Größe eines Hexagons nicht wie in der klassischen Kinetik der Kristalle zeitabhängig ist, sondern vom Grad der Unterkühlung abhängt, versagen die bisher bekannten Kinetikmodelle. Ein angepasstes Modell zur Strukturbildungskinetik soll im folgenden Abschnitt vorgestellt und anhand von Temperatursprüngen und anschließender zeitabhängiger Messungen der Hexagondurchmesser verifiziert werden.

3.6.2 Zeitabhängigkeit der Strukturbildung

Zu Beginn liegt ein homogener, dünner Film vor, in dem die Kolumnen parallel zur Substratebene orientiert sind. Im Rahmen der Strukturbildung findet eine partielle Phasenseparation statt und ein Transport von Molekülen zu einer Struktur, die deutlich höher ist als die Ausgangsfilmstärke. Die Kolumnen sind am Ende des Vorgangs senkrecht zur Substratebene orientiert. Man kann einen Dewetting-Prozess in Betracht ziehen, wie er für isotrope Flüssigkeiten bekannt ist. Dabei bilden sich kugelsegmentähnlich geformte Strukturen.

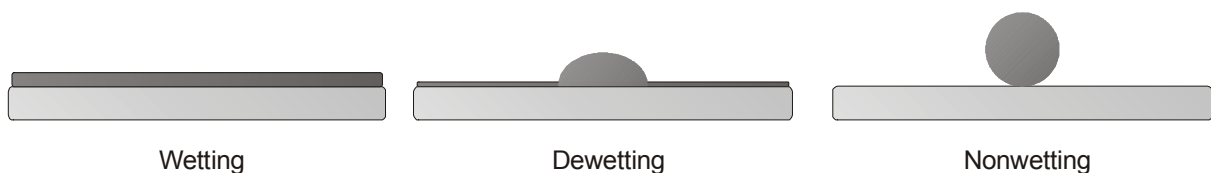


Abb. 63: Wetting-Prozesse für eine isotrope Flüssigkeit, schematisch

Im Fall der flüssigkristallinen Diskoten überrascht es nicht, dass regelmäßig geformte Strukturen entstehen, da die Anordnung der Kolumnen von einem hexagonalen Gitter geprägt ist. Aus der Literatur sind derartige Phänomene bekannt [75].

Nimmt man einen diffusionskontrollierten Transportmechanismus an, so muss man berücksichtigen, dass der Transport aus einem dünnen Film in ein wachsendes

Hexagon hinein stattfindet, wobei sich die Filmdicke und damit der Materialzufluss weiter verringert. Der Wachstumsprozess wird durch die bekannte lineare Diffusionsgleichung beschrieben, der Volumenanteil der Diskoten $\phi(\bar{r})$ wird als stationär angenommen. Da der Ansatz in zylindrischen Koordinaten behandelt wird, ist ϕ nur vom Abstand r zur Zylinderachse abhängig. Wir betrachten einen Zylinder mit dem Radius R und der Höhe H , der umgeben ist von einem Film, der weit entfernt vom Zylinder, z. B. bei großen r , ein Volumenanteil ϕ des flüssigkristallinen Materials enthält (siehe Abb. 64).

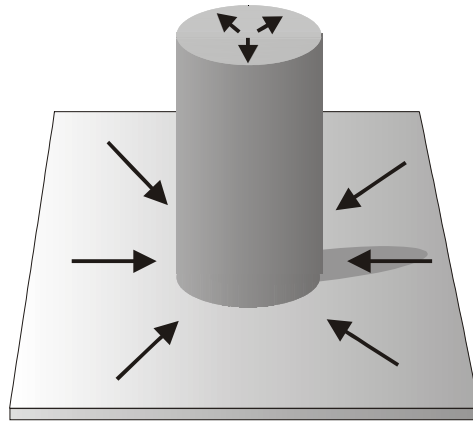


Abb. 64: Modell des Wachstum der als Zylinder idealisierten Hexagone

Wir nehmen weiter an, dass an der Zylinderoberfläche $\phi(r = R) = 0$ ist und dass der Eintritt in das Hexagon im Vergleich zur Diffusion sehr schnell ist. Die Stromdichte j des „diskotischen Volumens“ in ein Hexagon hinein lautet dann $j = \delta\phi R^{-1}$ [76]. Abgesehen von unbedeutenden numerischen Konstanten ist δ identisch mit dem üblichen Diffusionskoeffizienten D .

h_0 stellt die Anfangsschichtdicke, ϕ_0 den Anfangsvolumenanteil des Diskoten und $h(R)$ die Schichtdicke bzw. $\phi(R)$ den Volumenanteil zu einem Zeitpunkt, an dem sich ein Hexagon mit dem Radius R gebildet hat dar. n steht für die Anzahl an Hexagonen pro Flächeneinheit. Da das Volumen eines einzelnen Hexagons durch $\pi R^2 H$ angenähert werden kann, ergibt sich für das restliche Volumen, mit dem das wachsende Hexagon „versorgt“ werden kann $h_0 n^{-1} - \pi R^2 H$ (verteilt auf die verbleibende Fläche $n^{-1} - \pi R^2$). $h(R)$ und $\phi(R)$ ergeben sich dann zu

$$h(R) = \frac{h_0 n^{-1} - \pi R^2 H}{n^{-1} - \pi R^2} \quad \text{Gl. B-1}$$

und

$$\phi(R) = \frac{\phi_0 h_0 n^{-1} - \pi R^2 H}{h_0 n^{-1} - \pi R^2 H} \quad \text{Gl. B-2}$$

Der Endradius R_f des Hexagons ist erreicht, wenn das diskotische Material vollständig in den Hexagonen enthalten ist. Einführen von $\phi(R = R_f) = 0$ in Gl. B-2 ergibt

$$R_f^2 = \frac{\phi_0 h_0 n^{-1}}{\pi H} \quad \text{Gl. B-3}$$

Mit dem normierten Radius $\tilde{R} = R/R_f$ können die Gleichungen Gl. B-1 und Gl. B-2 als

$$h(\tilde{R}) = h_0 \frac{1 - \phi_0 \tilde{R}^2}{1 - \phi_0 \frac{h_0}{H} \tilde{R}^2} \quad \text{Gl. B-4}$$

und

$$\phi(\tilde{R}) = \phi_0 \frac{1 - \tilde{R}^2}{1 - \phi_0 \tilde{R}^2} \quad \text{Gl. B-5}$$

geschrieben werden.

Da die Änderung des Hexagonvolumens den Gesamtfluss $\delta \frac{\phi}{R} 2\pi R h$ durch die Grenzschicht ausgleichen muss

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi H R \frac{dR}{dt} = \delta \frac{\phi(R)}{R} 2\pi R h(R), \quad \text{Gl. B-6}$$

erhält man eine Differentialgleichung erster Ordnung für $\tilde{R}(t)$

$$\frac{d\tilde{R}}{dt} = \alpha\beta \frac{1 - \tilde{R}^2}{\tilde{R} - \beta\tilde{R}^2}, \quad \text{Gl. B-7}$$

in der folgende Abkürzungen verwendet werden: $\alpha \equiv \frac{2\delta}{R_f^2}$ und $\beta \equiv \frac{\phi_0 h_0}{H}$.

Löst man Gleichung Gl. B-7 unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $\tilde{R}(t=0) = 0$, ergibt sich schließlich

$$\beta\tilde{R}^2 + (\beta - 1)\log(1 - \tilde{R}^2) = 2\alpha\beta t. \quad \text{Gl. B-8}$$

Der zweite Term auf der linken Seite verursacht die Limitierung des Wachstumsprozesses. Bei ausreichend kleinen \tilde{R} (bei kleinen t), kann die Gleichung durch Einführen von $\log(1 - \tilde{R}^2) \approx -\tilde{R}^2$ vereinfacht werden. Man erhält nun das bekannte \sqrt{t} -Wachstumsgesetz.

$$\tilde{R}^2 = 2\alpha\beta t, \quad \text{Gl. B-9}$$

welches umgeformt

$$R(t) = 2\sqrt{\frac{\delta\phi_0 h_0}{H} t} \quad \text{Gl. B-10}$$

ergibt.

Das Produkt $2\alpha\beta \equiv \tau^{-1}$ ist der Kehrwert der charakteristischen Zeit τ . Bei $t = \tau$ wird der Radius eines wachsenden Hexagons gemäß der Gleichungen B-9 bzw. B-10 durch $\tilde{R} = 1$ bzw. $R = R_f$ beschrieben.

Bei höheren Werten von t nimmt die Wachstumsrate ab, bis sich schließlich das gesamte Material in den Hexagonen befindet. Es ergibt sich gemäß Gleichung B-8 wie erwartet für $\tilde{R}(t \rightarrow \infty) = 1$.

Abb. 65 stellt theoretische und experimentell erhaltene Kurven vergleichend dar. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung.

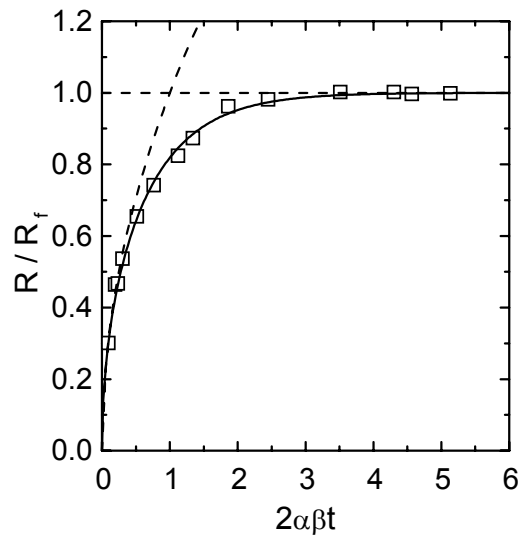


Abb. 65: Theoretische (Linien) und experimentell erhaltene (Punkte) Wachstumskurven

Dieses vereinfachte Modell kann natürlich keine Feinheiten der Strukturbildung vorhersagen, wie z. B. die Größenabhängigkeit der Hexagone vom Grad der Unterkühlung. Die Ausdehnung des lateralen Gitters wird von der Mischungsthermodynamik und den Eigenschaften der Grenzflächen abhängen, die wiederum eine Funktion der Temperatur sein werden.

3.7 Zusammenfassung

Es wurde die Entstehung von einigen Mikrometer großen, regelmäßig geformten, hexagonalen Strukturen aus Triphenylen/PSA-Filmen untersucht, die nach Tempern der Filme entstanden waren, um diese als einen Prozess zur gezielten Mikrostrukturierung diskotischer Filme nutzen zu können. Untersucht wurde zunächst der dreidimensionale Aufbau der Hexagone, sowie die Abhängigkeit der Größe und Regelmäßigkeit von den externen Parametern (Substrate, Abkühlraten, Konzentrationsverhältnisse etc.).

Gefunden wurde, dass die wenige Mikrometer bis 30 μm großen und 2 – 4 μm hohen Hexagone aus Monodomänen senkrecht zum Substrat orientierter Kolumnen bestehen. Das Chromophor ist dabei zumindest partiell entmischt.

Ist PSA nicht anwesend, erhält man dendritische, unregelmäßige Formen. Schon wenige Prozent genügen aber, um regelmäßige Hexagone zu formen. Weitere Voraussetzung sind Abkühlraten kleiner 5 K/min sowie Substrate mit möglichst niedriger Rauigkeit und Oberflächenenergie. Dagegen wirken sich unterschiedliche Schichtdicken der Filme im Bereich von 40 - 600 nm nicht signifikant aus.

Die Kinetik gehorcht völlig unerwartet nicht den üblichen Gesetzen der Kristallisationskinetik. Die Größe eines Hexagons ist eine Funktion der Unterkühlung, nicht der Zeit. Es stellt sich also bei gegebener Unterkühlung eine bestimmte Größe der Strukturen ein, ein weiteres Wachstum erfolgt nur bei weiterer Abkühlung.

Für das Wachstum, das stattfindet bis sich die mit der Unterkühlung korrelierte Größe eingestellt hat, wurde ein Modell entwickelt, das die Diffusion der Moleküle durch den dünnen Film in die Hexagone hinein sowie deren Höhenwachstum berücksichtigt.

4 Nanostrukturierung über externes Confinement

Die bei der spontanen Mikrostrukturierung auftretenden Dimensionen sind noch so groß, dass sie keine Änderungen der Ordnung hervorrufen. Dies sollte sich bei nanostrukturierten Diskoten ändern. Hier sollte die räumliche Struktur Auswirkungen auf mikroskopische (Struktur der Phase, Dynamik) wie makroskopische Eigenschaften (Absorption, Photolumineszenz) haben.

Um diese Nanostruktur-Eigenschaftsbeziehungen zu untersuchen, wurden die Derivate M5PBT und Ada-PBT in ein externes Nanoconfinement eingebracht. Dabei handelt es sich um poröse Gläser mit Porengrößen von 25, 50, 75 bzw. 200 Å. Die Poren sind charakterisiert durch eine geringe Verteilung der Durchmesser und isotropen räumlichen Orientierungen. Im folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen näher diskutiert.

4.1 Präparation

Die nanoporösen Glassubstrate (Scheiben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von ca. 0.2 mm) wurden zunächst mehrfach in destilliertem Wasser, Aceton (HPLC-rein) sowie Chloroform (HPLC-rein) gereinigt und anschließend im Ultra-Hochvakuum langsam für 12 h auf 150°C erhitzt. Nach Zugabe des Triphenylenmaterials wurde die Temperatur für 36 h bis über die Klärtemperatur des Diskoten auf 250°C erhöht. Nach langsamem Abkühlen (ca. 40 K/h) wurden die Substrate aus dem Pellet vorsichtig herausgeschmolzen und die Oberflächen mit einer scharfen Rasierklinge von außen verbliebenem Diskoten befreit.

Der Befüllungsgrad der Proben kann durch Wägung der Substrate vor bzw. nach Befüllen ermittelt werden. Mit Volumen-Quotienten (Volumen der Hohlräume zu dem des Glases) von 0.48 (2.5 nm Poren) bis zu 0.75 (20 nm Poren) ergaben sich Befüllungsgrade von etwa 100%, sogar im Fall der 2 nm-Poren.

4.2 Thermodynamisches Verhalten

Zur Klärung des Phasenverhaltens wurden DSC-Messungen (TA Instruments bzw. Mettler Toledo) durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass das Confinement erheblichen Einfluss auf die Übergangstemperaturen hat. Abb. 66 zeigt die DSC-Aufheizkurve für

die mit M5PBT befüllte 200 Å-Probe im Vergleich zum Bulkmaterial. Es treten im Fall der Confinement-Probe zwei deutlich getrennte endotherme Signale bei 165°C bzw. 180°C auf. Beide Signale liegen damit unterhalb der Klärtemperatur des Bulkmaterials. Das bei der niedrigeren Temperatur auftretende Signal hat die gleiche asymmetrische Form wie der Klärpeak des Bulkmaterials, während das höher liegende schmaler und symmetrischer ist. Die Gesamtenthalpie beider Signale entspricht in etwa jener der durch die Bulkmessungen erwarteten. Bei abnehmendem Porendurchmesser tritt das asymmetrische Signal nicht mehr auf und die Lage des symmetrischen verschiebt sich zu geringeren Temperaturen. Er tritt bei der 75 Å-Probe bei 170°C auf (siehe Abb. 67). Bei noch geringeren Porendurchmessern von 50 bzw. 25 Å ist er nicht mehr zu detektieren.

Das bei der niedrigeren Temperatur zu beobachtende, asymmetrische Signal lässt sich aufgrund des Auftretens bei ausschließlich großen Porendurchmessern und seiner dem Klärpeak des Bulkmaterials entsprechenden Form, dem bulkähnlichen, aber gestörten Material in den Zentren der Poren zuordnen. Die Absenkung der Übergangstemperatur beträgt 23 K. Das höherliegende, symmetrische Signal wird den oberflächennahen Kolumnen zugeordnet. Das Auftreten derart getrennter Bereiche ist bereits von Kremer mittels dielektrischer Messungen gefunden und beschrieben worden [77].

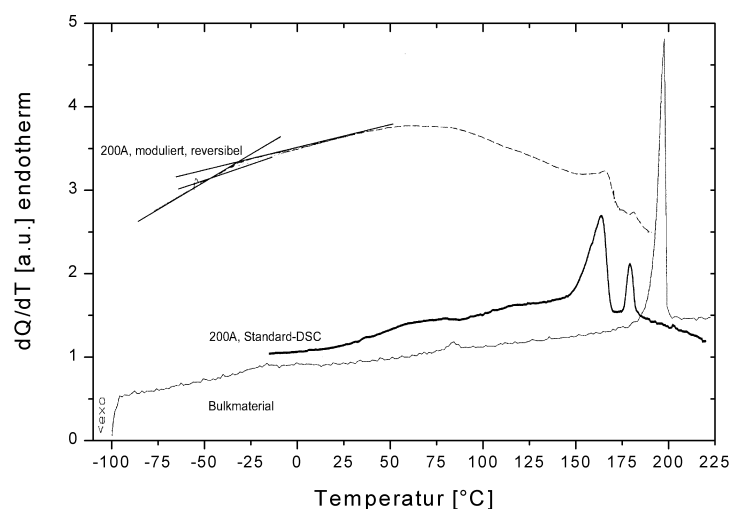


Abb. 66: DSC-Diagramm einer 200 Å-M5PBT-Probe im Vergleich zum Bulkmaterial, jeweils 2. Aufheizkurve

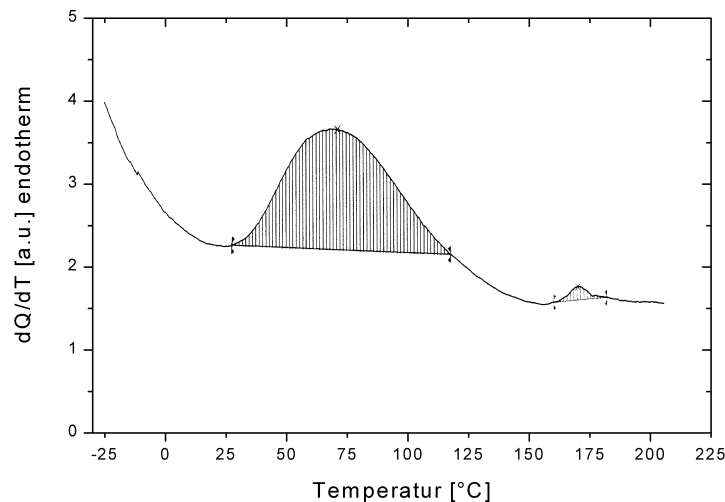


Abb. 67: DSC-Diagramm einer 75 Å-M5PBT-Probe, 1. Aufheizkurve. Das breite Signal von 25 - 110°C ist auf Wasser zurückzuführen, das an der Glasoberfläche adsorbiert ist

Ein Glasübergang konnte mittels modulierter DSC im Fall der 200Å-Probe im reversiblen Anteil bei -41 °C detektiert werden (siehe Abb. 66, obere Kurve). Dies entspricht dem Bulkwert. Das Nanoconfinement hat offensichtlich starke Effekte auf die Klärtemperaturen, die Lage der Glastemperatur beeinflusst es offenbar nicht.

4.3 Struktur der ausgebildeten Phasen

Da die Ausrichtung der Kolumnen entlang der Längsachse der Poren erfolgen sollte, ist zu erwarten, dass der Einfluss des Confinements auf die Anordnung der Kolumnen auf dem hexagonalen Gitter größer ist als auf die intrakolumnare Ordnung. Das Weitwinkeldiffraktogramm³ für die mit M5PBT befüllte 200 Å-Probe (Abb. 68) zeigt aber alle Reflexe, einschließlich der gemischten und jener höherer Ordnung, des hexagonalen Gitters. Die Reflexe lassen sich wie in Tab. 4 dargestellt indizieren.

³ Die Röntgenmessungen wurden mit Synchrotronstrahlung durchgeführt und lieferten 2D-Aufnahmen der Streumuster in digitaler Form. Diese wurden mit einem selbst geschriebenen Programm ausgewertet und die 2Theta-Werte umgerechnet, als ob sie mit Cu-K α -Strahlung erhalten worden wären. Die Vorgehensweise sowie der Programmcode sind im experimentellen Teil näher erläutert

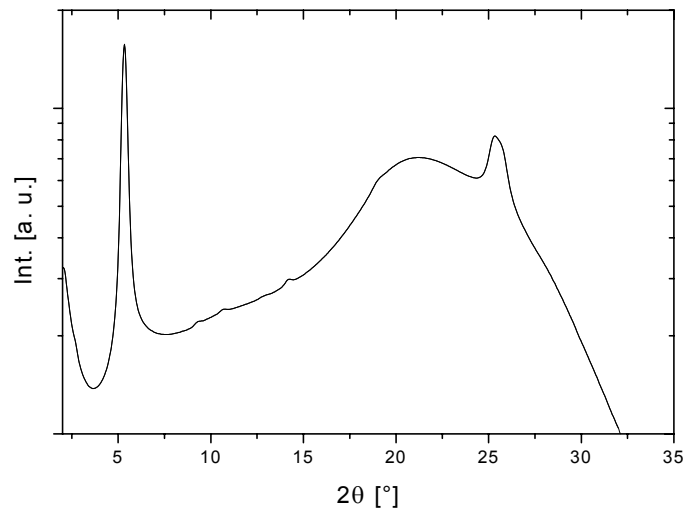


Abb. 68: Röntgendiffraktogramm der 200 Å-Probe, M5PBT

Es erscheint jedoch bei $2\theta = 25^\circ$ anstelle des von der intrakolumnaren Ordnung herrührenden Doppelreflexes der plastischen Phase ein breites, asymmetrisches Signal: Der überraschende Befund ist also, dass die Natur der diskotischen Phase durch Confinementeffekte verändert wird: es tritt ein Übergang von der Col_{hp} - zur weniger geordneten Col_{ho} -Phase auf. Dies geschieht bereits in den großen Poren mit Durchmessern von 200 Å. Dies ist völlig unerwartet, da in Poren dieses Durchmessers noch zahlreiche (mehr als 10) Kolumnen nebeneinander Platz finden. Die Anordnung der Kolumnen auf dem hexagonalen Gitter wird nicht wie erwartet beeinflusst, statt dessen geht die Korrelation der Moleküle benachbarter Kolumnen verloren. Jedoch ist der vom intrakolumnaren Abstand herrührende Reflex gegenüber bisher gemessenen (001)-Reflexen der Col_{ho} -Phase deutlich verbreitert (Abb. 69). Offenbar besteht noch eine Tendenz zur Ausbildung der Col_{hp} -Phase. Diese Tendenz sollte sich bei niedrigeren Temperaturen verstärken, wenn nicht gar die Ausbildung der Col_{hp} -Phase bewirken. Daher wurde eine Messung an einer auf ca. 0°C gekühlten Probe durchgeführt. Das ebenfalls in Abb. 69 dargestellte Diffraktogramm zeigt die erwartete Verbreiterung des Reflexes, der Übergang zur Col_{hp} -Phase ist aber weiterhin unterdrückt, es bleibt die Col_{ho} -Phase ausgebildet.

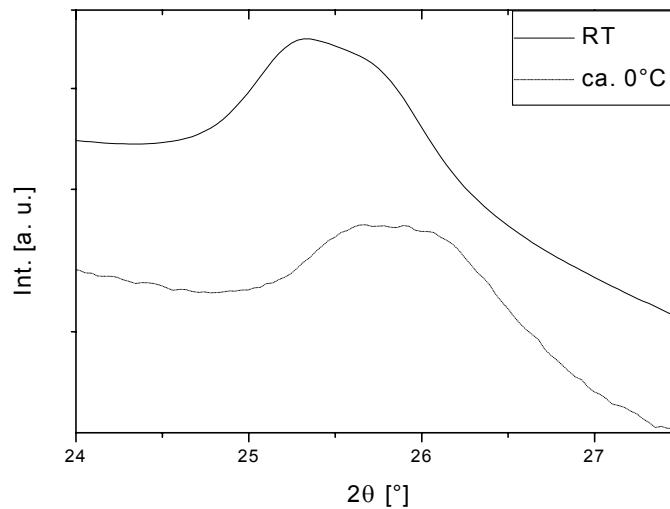


Abb. 69: (001)-Reflex bei verschiedenen Temperaturen, 200 Å-Probe, M5PBT

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Diffraktogramm der mit Ada-PBT befüllten 200 Å-Probe. Da die WAXS-Messungen mit einem Goniometer mit rotierender Anode aufgenommen wurden, ist das Signal-Rausch-Verhältnis niedriger als bei den Synchrotron-Messungen an den mit M5PBT gefüllten Proben. Diese Röntgenmessungen lieferten auch 2D-Streubilder, die nach dem gleichen Verfahren ausgewertet wurden. Die Absolutwerte der gemessenen Netzebenenabstände liegen höher als nach den Bulkwerten und den Ergebnissen der Ada-PBT-Confinement-Messungen erwartet. Sie liegen sogar höher als die entsprechenden mit dem Siemens-Goniometer erhaltenen Werte für das Bulkmaterial. Dieses kann auf unterschiedliche Kalibrierungen der Geräte zurückgeführt werden. Davon abgesehen sind aber auch hier die gemischten Reflexe des hexagonalen Gitters erkennbar und es wird die Col_{hp} -Phase unterdrückt. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da diese Phase beim Ada-PBT bis 168°C stabil ist, also deutlich stabiler als beim M5PBT (88°C). Die im Bulkmaterial von den Adamantanoat-Substituenten ausgebildete Überstruktur, angezeigt von einem Reflex bei $2\theta = 2.9^\circ$, tritt nicht mehr auf.

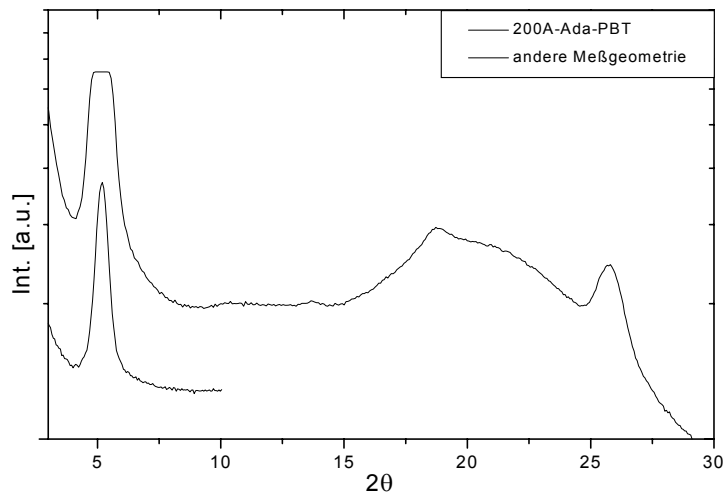


Abb. 70: Röntgendiffraktogramm der 200 Å-Probe, Ada-PBT

Den Diffraktogrammen beider Substanzen ist ein kleiner Halo bei $2\theta = 18^\circ$ gemeinsam. Dieser ist im Fall des Ada-PBT ausgeprägter als bei M5PBT. An dieser Position liegen bei Diffraktogrammen von Bulksubstanzen in der Col_{ho} -Phase keine Reflexe. Bei in der Col_{hp} -Phase vorliegenden Bulksubstanzen treten an dieser Stelle üblicherweise die als (310), (211), (400) und (220) zu indizierenden Reflexe auf, diese sind aber relativ scharfe Reflexe. Eine Überlagerung der Reflexe könnte prinzipiell zu diesem haloähnlichen Signal führen. Eine enge Verteilung von Periodizitäten um 4.7 \AA ist aber wahrscheinlicher. Wenn man berücksichtigt, dass das Glassubstrat den breiten Halo ($2\theta = 17$ bis 23°) verursacht (Röntgenmessungen zeigen, dass das unbefüllte Substrat an der Position einen Halo verursacht) und nicht die flüssigkeitsähnliche Verteilung der lateralen Alkylketten wie im Bulkmaterial, lässt sich der kleine Halo der Confinement-Proben nun auf die Verteilung der Alkylketten zurückführen. Die Verteilung ist deutlich geringer als im Bulk, die Packung der Ketten wäre definierter. Das würde bedeuten, dass das Confinement auch einen Einfluss auf die Verteilung der lateralen Alkylketten hat.

Substanz	a_{hex} [Å]	d(100) [Å]	d(110) [Å]	d(200) [Å]	d(210) [Å]	d(001) [Å]
M5PBT	19.0	16.4	9.5	8.2	6.23	3.49
Berechnet			9.5	8.2	6.21	
Ada-PBT	19.7	17.0		8.5	6.44	3.46
Berechnet				8.5	6.44	

Tab.: Reflexlagen und Indizierung in den 200 Å-Proben

Die Betrachtung der Röntgenmessungen an den Proben kleinerer Porengrößen zeigt, dass die Ausbildung der Col_{hp} -Phase unabhängig vom Porendurchmesser und Triphenylenderivat bei allen untersuchten Porengrößen unterdrückt ist und die Anordnung der Kolumnen auf einem Gitter zunächst bestehen bleibt (siehe Abb. 71 - Abb. 75). Es existieren jedoch einige vom Porendurchmesser abhängige Effekte. So nehmen die interkolumnaren Abstände mit verringertem Porendurchmesser stark ab und die Halbwertsbreiten des (100)- sowie des (001)-Reflexes deutlich zu (aufgrund der Geometrie des Messaufbaues, lässt sich bei den WAXS-Messungen an den 50 Å- bzw. 25 Å-Ada-PBT-Proben der (100)-Reflex nicht vom Primärstrahlabfall trennen; siehe Abb. 74. Die ermittelten Netzebenenabstände sind daher zu groß bzw. die Halbwertsbreiten zu klein).

Die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes nimmt so stark zu, dass der Reflex bei der 50 Å-Probe nur noch sehr schwach angedeutet ist. Bei der 25 Å-Probe sind schwache, scharfe (100)- bzw. (001)-Reflexe zu erkennen, die aufgrund ihrer Form und Lage auf Bulkmaterialreste außerhalb des Confinements zurückgeführt werden können. Die intrakolumnare Ordnung der Substanz innerhalb des Substrats dagegen ist nicht mehr zu erkennen. Die ausgebildete Phase ist daher als Col_{hd} -Phase zu bezeichnen. Da auch von der IUPAC nicht definiert ist, ab wann eine intrakolumnare Ordnung als geordnet und wann als ungeordnet zu bezeichnen ist, kann hier keiner Porengröße ein derartiger Übergang zugeordnet werden.

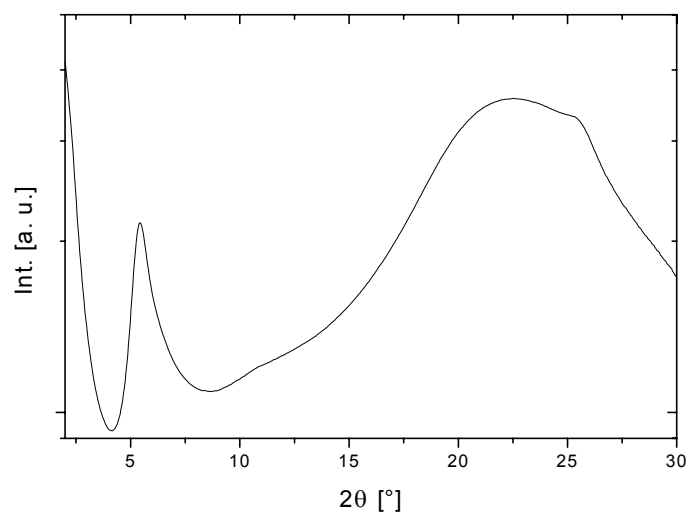


Abb. 71: Röntgendiffraktogramm der 75 Å-Probe, M5PBT

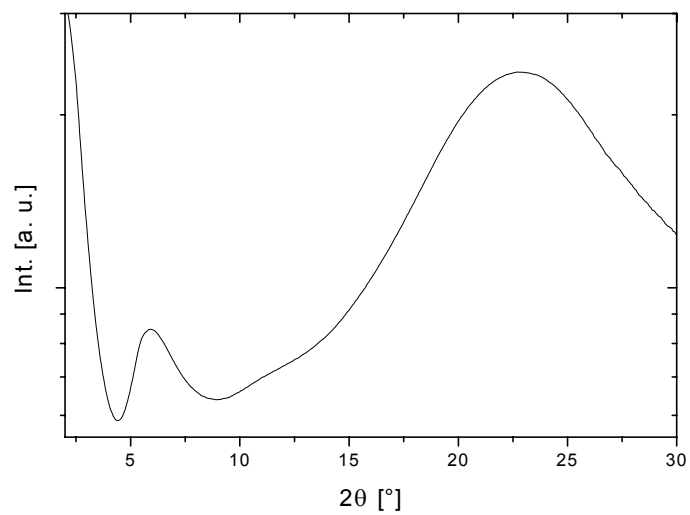


Abb. 72: Röntgendiffraktogramm der 50 Å-Probe, M5PBT

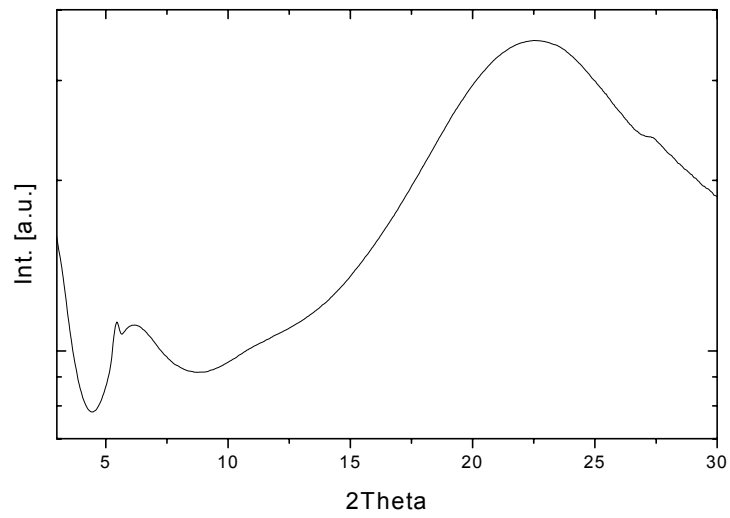


Abb. 73: Röntgendiffraktogramm der 25 Å-Probe, M5PBT

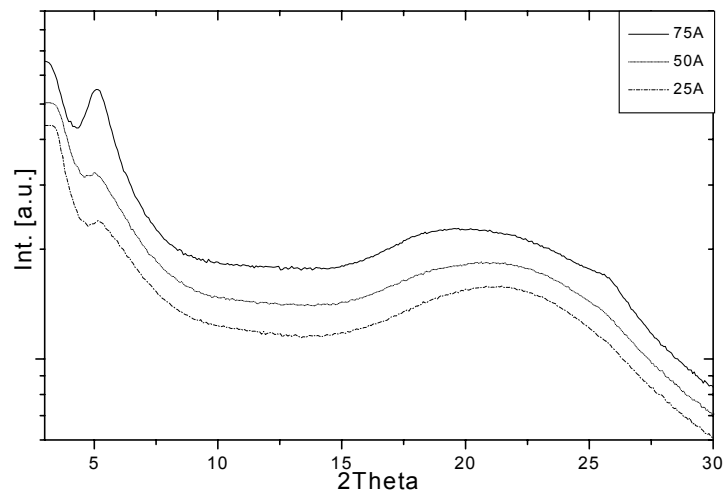


Abb. 74: Röntgendiffraktogramme für Ada-PBT-Proben mit 75, 50 bzw. 25 Å-Poren

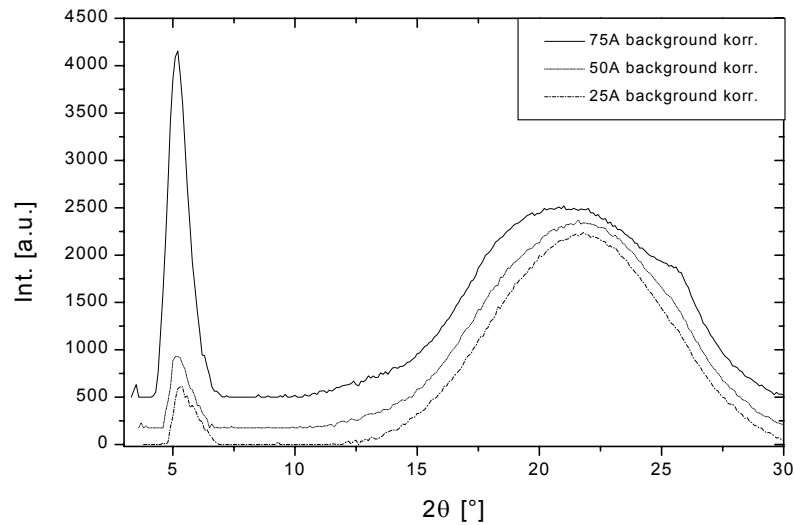


Abb. 75: WAXS-Diffraktogramme für Ada-PBT-Proben mit 75, 50 bzw. 25 Å-Poren nach Korrektur des Primärstrahlabfalls

Die in Tab. 4 dargestellten Werte für die aus den Röntgenmessungen erhaltenen interkolumnaren Abstände belegen, dass das Confinement mit abnehmendem Porendurchmesser großen Einfluss auf das hexagonale Gitter der Kolumnen hat, wobei die Anordnung auf dem Gitter jedoch erhalten bleibt. Die interkolumnaren Abstände liegen mit 14 Å im Fall der kleinsten Porendurchmesser zum Teil deutlich unterhalb der Moleküldurchmesser (ca. 18 Å). Mit abnehmendem Porendurchmesser werden die Kolumnen also ineinander geschoben. Das Durchdringen der Kolumnen (siehe Abb. 76) erhält das laterale hexagonale Gitter, würde aber bei konstantem intrakolumnarem Abstand die Dichte des flüssigkristallinen Materials erhöhen. Da die Kompressibilität von Flüssigkeiten und Festkörpern äußerst gering ist (Flüssigkeiten ca. 10^{-4} bar^{-1} [78]), kann angenommen werden, dass die Konstanz der Dichte durch den größeren intrakolumnaren Abstand unter Verlust dieser Ordnung aufrechterhalten wird.

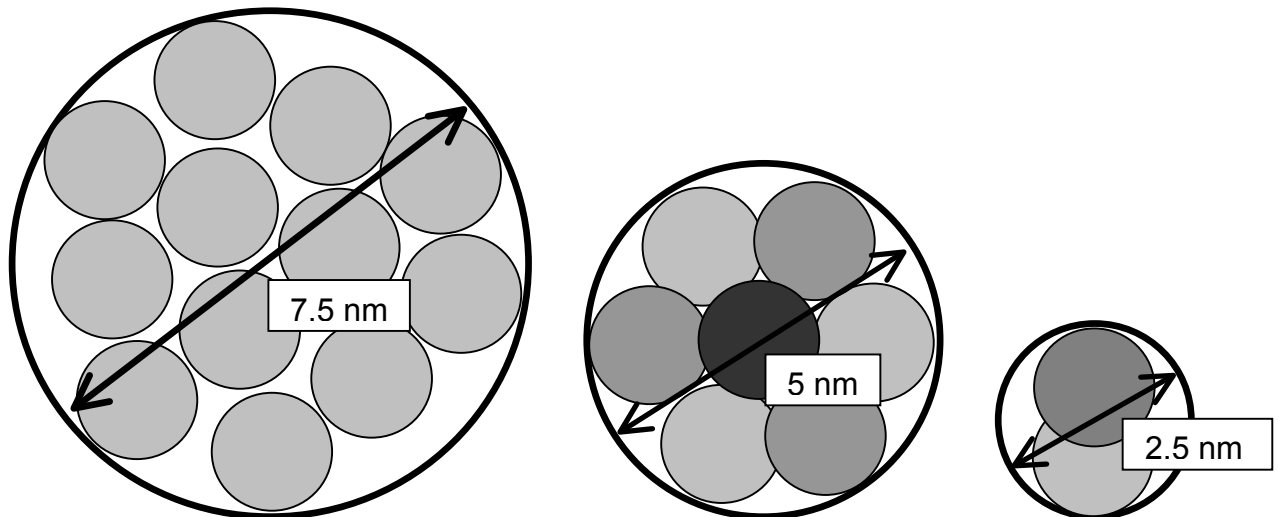


Abb. 76: Schematische Darstellung des Durchdringens der Kolumnen

Aus den interkolumnaren Reflexen lassen sich durch eine genauere Analyse der Reflexform Informationen gewinnen: Nach Scherrer [55] kann aus der Halbwertsbreite eines Reflexes auf die Korrelationslänge bzw. Kristallitgröße geschlossen werden. Wendet man die Scherrer-Gleichung

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos(2\theta)}$$

auf den (100)-Reflex an, wobei FWHM die Halbwertsbreite, λ die verwendete Wellenlänge, 2θ der Streuwinkel sowie L die Korrelationslänge darstellt, ergeben sich die in Tab. 4 dargestellten Werte.

Aufgrund der Geometrie des Messaufbaues, lässt sich wie erwähnt bei den WAXS-Messungen an den 50 Å bzw. 25 Å-Ada-PBT-Proben der (100)-Reflex nicht vom Primärstrahlabfall trennen. In diesen Fällen ergeben sich zu geringe Halbwertsbreiten und damit zu große Kristallitgrößen. Im Fall der 75 bzw. 200 Å-Proben sowie bei den Synchrotronmessungen an den M5PBT-Proben war dieses jedoch möglich.

Substanz	Poren- \varnothing [Å]	d (interkol.) [Å]	FWHM [°]	Kristallitgröße nach Scherrer [Å]
M5PBT	Bulk	16.4	0.3	266
	200	16.3	0.35	228
	75	16.2	1.0	79
	50	14.9	1.9	42
	25	14.3	2.05	39
Ada-PBT	200	17.0	0.4	199
	75	16.9	0.95	84
	50	< 16.7	> 0.95	< 83
	25	< 16.2	>> 1.00	<< 80

Tab. 4: Reflexlagen in M5PBT bzw. Ada-PBT-Proben verschiedenen Porendurchmessers sowie die berechneten Kristallitgrößen nach Scherrer im Vergleich zum Bulkmaterial

Trotz der in die Scherrer-Gleichung eingegangenen Vereinfachungen ist die Übereinstimmung sehr hoch. Die Korrelationslängen entsprechen in etwa den jeweiligen Porendurchmessern des Confinements. Das bedeutet, dass die vom Confinement über die Porendurchmesser vorgegebenen Dimensionen die Korrelationslängen des lateralen Gitters bei allen Porengrößen begrenzen.

4.4 Dynamik

Die Dynamik des Glasübergangs ändert sich wie zuvor beschrieben für die Triphenylenderivate im Bulkmaterial entsprechend der ausgebildeten Phase (Col_{hp}-Phase: starker Glasbildner, Col_{ho}-Phase: fragiler Glasbildner). Wenn dieses Verhalten auch für die Substanz im Confinement gilt, so ist wegen der dort ausgebildeten Col_{ho}-Phase ein fragiles, also WLF-Verhalten zu erwarten.

Dielektrische relaxationsspektroskopische Messungen an einer 200 Å-Probe zeigen, dass das Material in den Poren tatsächlich entsprechend der ausgebildeten Col_{ho}-Phase WLF-Verhalten zeigt. Die WLF-Parameter liegen nahe an den durchschnittlich für amorphe organische Gläser [79] und kolumnare Diskoten [80] gefundenen. Sie

betragen $C_1 = 13.4$ und $C_2 = 84.7^\circ\text{C}$. Damit ist zum ersten Mal beobachtet worden, dass ein Confinement den Charakter des Verglasungsprozesses ändert.

Weiter lässt sich aus der erhaltenen Kurve die Glas temperatur ablesen. Sie ändert sich jedoch durch das Confinement nicht signifikant. Sie entspricht mit ca. -43°C der des Bulkmaterials und dem nach den DSC-Messungen erwarteten Wert. Es wird durch das Confinement folglich nur der Charakter des Verglasens verändert, ohne die für technische Anwendungen wichtige Glas temperatur zu verringern.

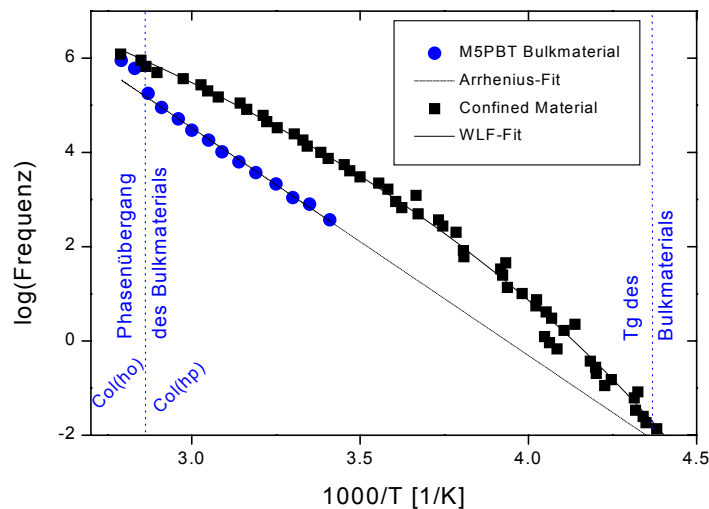


Abb. 77: Frequenz-Temperatur-Auftragung der α -Relaxation von M5PBT in 200 Å-Poren im Vergleich zum Bulkmaterial

4.5 Optische Eigenschaften

Aufgrund der zu hohen Schichtdicken in Verbindung mit dem hohen Absorptionsvermögen der Triphenylene war die Aufnahme von UV-Vis-Spektren nicht möglich. Auch die Aufnahme von Anregungsspektren war nicht durchführbar. Wegen der zu geringen Fläche der Proben waren die Intensität der Emission für den zur Verfügung stehenden Detektor nicht hoch genug und die aufgenommenen Spektren nicht reproduzierbar. Die Photolumineszenzspektren konnten im Fall der Ada-PBT-Proben aufgenommen werden. Da es von den zur Verfügung stehenden Substanzen die höchste Quantenausbeute zeigt, war die Intensität hoch genug.

4.5.1 Photolumineszenz

Zur Aufnahme der Photolumineszenzspektren wurde mit einer Wellenlänge von 300 nm angeregt, um eine größere Eindringtiefe des Strahles in das Substrat zu erzielen. Vergleiche mit Anregungswellenlängen von 270 nm an Bulk- sowie an den Confinement-Systemen haben gezeigt, dass hierdurch keine qualitativen Unterschiede verursacht werden.

Als Bulk-Referenz wurde das nach der Befüllung der Gläser überschüssige Triphenylenmaterial verwendet, so dass die thermische Vorgeschichte des Materials mit der des Materials in den Proben identisch ist. Das Bulkmaterial zeigt bereits bei der ersten Messung zwei Emissionsbanden; eine bei 395 nm sowie die auf Oxidationsprodukte zurückgeführte niederenergetische bei 480 nm.

Die Spektren der Confined-Systeme entsprechen in der Form denen des Bulkmaterials, sind jedoch unabhängig von der Porengröße hypsochrom verschoben (siehe Abb. 78). Die Verschiebung beträgt für die höherenergetische und niederenergetische Bande konstant 5 bzw. 10 nm. Die Verschiebung tritt also auf, sobald die ausgebildete Phase von der Col_{hp} - (Bulk) zur Col_{ho} -Phase (Porengröße 200 Å) wechselt. Eine drastische Abnahme der Korrelationslänge der Diskoten sowohl in Kolumnen- als auch in lateraler Richtung hat keinen weiteren Effekt. Offensichtlich ist die Verschiebung der PL-Maxima unabhängig von der intrakolumnaren Korrelationslänge. Vielmehr muss die Ursache in strukturellen Unterschieden zwischen der Col_{hp} - und der Col_{ho} -Phase liegen. Dieser Punkt wird im folgenden Kapitel noch einmal aufgenommen werden.

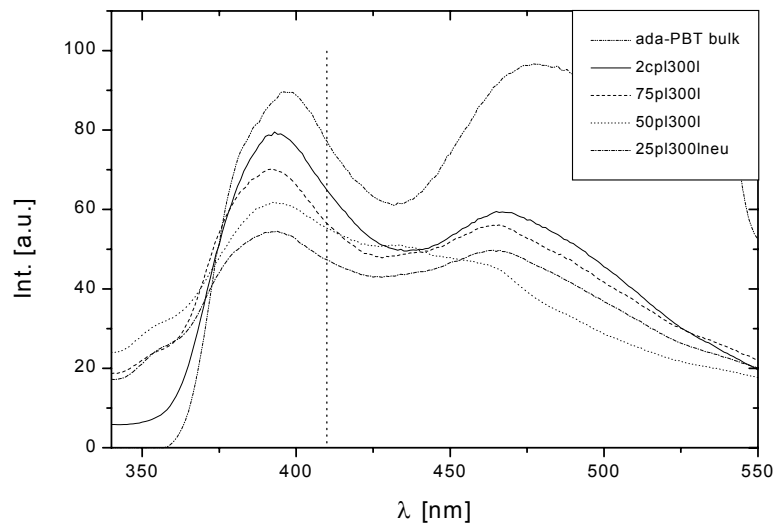


Abb. 78: Photolumineszenzspektren von Ada-PBT in porösen Gläsern gegenüber Bulkmaterial

4.6 Zusammenfassung

Um den Einfluss einer Nanostrukturierung auf die Ordnung zu untersuchen, wurden die Triphenylenderivate M5PBT und Ada-PBT in nanoporöse Gläser verschiedener Porendurchmesser eingebracht. Das Confinement bewirkt eine Absenkung der Klärtemperatur und bei größeren Durchmessern die Ausbildung getrennter Bereiche verschiedener Klärtemperatur. Die Glastemperatur bleibt dagegen unverändert. Schon bei den größten Durchmessern (200 Å) wird die Col_{hp} -Phase unterdrückt, das hexagonale Gitter sowie die intrakolumnare Ordnung bleiben jedoch erhalten. Abnehmende Porendurchmesser bewirken wider Erwarten einen zunehmenden Verlust intrakolumnarer Ordnung unter Erhaltung des lateralen Gitters. Das dynamische Verhalten ändert sich durch das Confinement zu dem eines schwachen Glases. Damit wurde zum ersten Mal beobachtet, dass ein Confinement den Charakter des Verglasungsprozesses einer Substanz ändert. Die Photolumineszenz ist unabhängig vom Porendurchmesser gegenüber dem Bulkwert um 5 nm für die hochenergetische bzw. 10 nm für die niederenergetische Bande hypsochrom verschoben. Offenbar zeigt sie keinerlei weitere Abhängigkeit von der intrakolumnaren Ordnung, die ja mit abnehmender Porengröße drastisch abnimmt.

5 Nanostrukturierung über Polymer-Dispersed Liquid Crystal (PDLC)

Die im vorhergehenden Kapitel betrachtete Nanostrukturierung erfolgte über ein externes Confinement, die Strukturgröße wurde also von außen vorgegeben. Die Form und die Dimensionen der Probe unterlagen gewissen Zwängen aufgrund der begrenzten mechanischen Stabilität des Glassubstrates. Damit sind dünne Filme, wie sie für technische Anwendungen benötigt werden (z. B. Filme für LEDs mit Stärken im Bereich von 100 nm) nicht präparierbar. Außerdem ist das Substratmaterial aufgrund seiner Absorption unterhalb 300 nm nur bedingt für optische Untersuchungen geeignet. Es sollte nun eine Route gefunden werden, die ähnlich der im Abschnitt B3 beschriebenen Mikrostrukturierung eine Nanostrukturierung mittels Selbstorganisation und/oder Phasenseparation ermöglicht. Der Weg über die Präparation von Filmen, bestehend aus einem Matrixpolymer und Triphenylenen, sollte aussichtsreich sein, da die Ausbildung kolumnarer Strukturen schon in Lösung bei ausreichend hoher Konzentration der Diskoten erwartet werden konnte. Bei dicken Filmen sollte während der Zeit, in der das Lösungsmittel verdampft, evtl. auch eine Phasenseparation möglich sein. Die dafür zur Verfügung stehende Zeit ist aber sehr gering.

5.1 Präparation

Für die Durchführung der optischen Untersuchungen (UV-Vis-Absorption, Photolumineszenz- sowie Anregungsspektren) wurde das Ada-PBT ausgewählt, da es neben der hohen dreidimensionalen Ordnung der Col_{hp} -Phase von den zur Verfügung stehenden Substanzen die höchste Quantenausbeute zeigt. Über Spincoating wurden Filme mit einer Dicke von 100 nm präpariert. Der Anteil des Diskoten wurde dabei von 0.3% bis 30% variiert. Als Matrixpolymer diente PMMA, da dieses Polymer nur eine ausgesprochen geringe Neigung zur Kristallisation zeigt, die bei der gewählten Präparationsmethode vollständig zu vernachlässigen ist. Die angesetzten Mischungen wurden in Chloroform gelöst und als 1%ige Lösungen bei einer Umdrehungszahl von 2000 rpm zu optisch klaren und homogenen Filmen gespincoated.

Nach dem Tempern der Proben für die optischen Untersuchungen oberhalb der Glasatemperatur des Matrixpolymers tritt bei den vormals homogenen Filmen bei Konzentrationen größer als 5% eine schwache Trübung auf, die mit zunehmender Konzentration etwas stärker wird. Die Proben für die optischen Messungen werden im weiteren durch den Buchstaben „O“ in Verbindung mit der Konzentration des Diskoten abgekürzt und ggf. mit dem Zusatz „T“ für getemperte Proben. So erhält z. B. die 5%ige getemperte Probe die Bezeichnung OT5.

Die Proben für die optischen Untersuchungen sind aus mehreren Gründen nicht oder nur bedingt für DSC-Messungen zur Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften, zur Strukturaufklärung mittels Weitwinkelröntgenstreuung sowie für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie geeignet. Bei den verwendeten Schichtdicken von 100 nm ist zum einen die Masse für DSC-Messungen nicht ausreichend, und zum anderen ist das Streuvermögen der Proben zu niedrig, um in akzeptabler Zeit ein vollständiges WAXS-Diffraktogramm aufnehmen zu können bzw. es ist gar nicht möglich. Für dielektrische Untersuchungen ist das Dipolmoment zu niedrig, um die Relaxationen verfolgen zu können. Außerdem liegt die α -Relaxation des Ada-PBT wie im Abschnitt B2.3 beschrieben im Leitfähigkeitsanstieg und ist folglich nicht sicher auszuwerten. Zudem weist die β -Relaxation von PMMA eine ähnliche Temperatur-Frequenzabhängigkeit wie die α -Relaxation der Triphenylenderivate auf, so dass sich deren Signale überlagern. Daher wurde M5PBT als Diskot und Bisphenol-A-polycarbonat als Matrixpolymer ausgewählt. Die Spincoatingparameter wurden derart gewählt, dass höhere Schichtdicken erzielt werden konnten: Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 1500 rpm, die Konzentration der Lösungen 20% (Lösungsmittel Chloroform), der Anteil des Diskoten relativ zum Polymer 25%. Nach dreimaligem Spincoaten mit jeweils dazwischenliegendem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum für $\frac{1}{2}$ h lag die Schichtdicke der ebenfalls optisch klaren und homogenen Filme bei 30 μm . Es wurden mehrere Proben unter gleichen Bedingungen präpariert, wobei geringe Schwankungen der Parameter möglich sind. Die beiden Proben für die Struktur- und Dynamikuntersuchungen werden mit S/D25a bzw. b bezeichnet.

5.2 Größe der ausgebildeten Strukturen

Bei den ungetemperten 100 nm-Filmen lassen sich weder mittels AFM noch TEM-Untersuchungen Aggregate erkennen. Es ist aber bekannt, dass Substanzen in Lösung zwar bei ausreichend niedrigen Konzentrationen als isolierte Einzelmoleküle vorliegen, andererseits bei höheren Konzentration Aggregate bilden. Die nachfolgenden Ergebnisse werden zeigen, dass es konzentrationsabhängige Eigenschaften der 100 nm-Filme gibt, die auf unterschiedliche Aggregatgrößen zurückzuführen sind. Die Größen liegen aber deutlich unter 200 nm, so dass die zur Verfügung stehenden Methoden hier keinen Aufschluss über die exakt ausgebildeten Größen bringen konnten.

Für die getemperten Proben mit einer Konzentration an Diskoten unterhalb 5% waren ebenfalls weder mittels AFM noch optischer Mikroskopie Strukturen detektierbar. Auch hier müssen die Aggregatgrößen deutlich unter 200 nm liegen, vermutlich liegen hier aufgrund der geringen Konzentration an Diskoten wie in verdünnten Lösungen sogar isolierte Einzelmoleküle vor.

Die beobachtete Trübung bei den getemperten Filmen mit einer Konzentration an Diskoten von mehr als 5% erwies sich als Ansammlung zylindrischer Strukturen. Die Größe dieser Strukturen wurde durch AFM-Untersuchungen bestimmt. Bei 5%igen getemperten Proben haben die Strukturen eine Länge von ca. 800 nm bzw. eine Breite von 200 nm (siehe Abb. 79) und werden mit zunehmender Konzentration des Diskoten größer. So betragen die Ausmaße bei einer Konzentration an Diskoten von 20% ca. 900 nm in der Länge bzw. 300 nm in der Breite und von 30% Diskot 1000 nm in der Länge und 350 bis 400 nm in der Breite. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Strukturen pro Fläche deutlich zu.

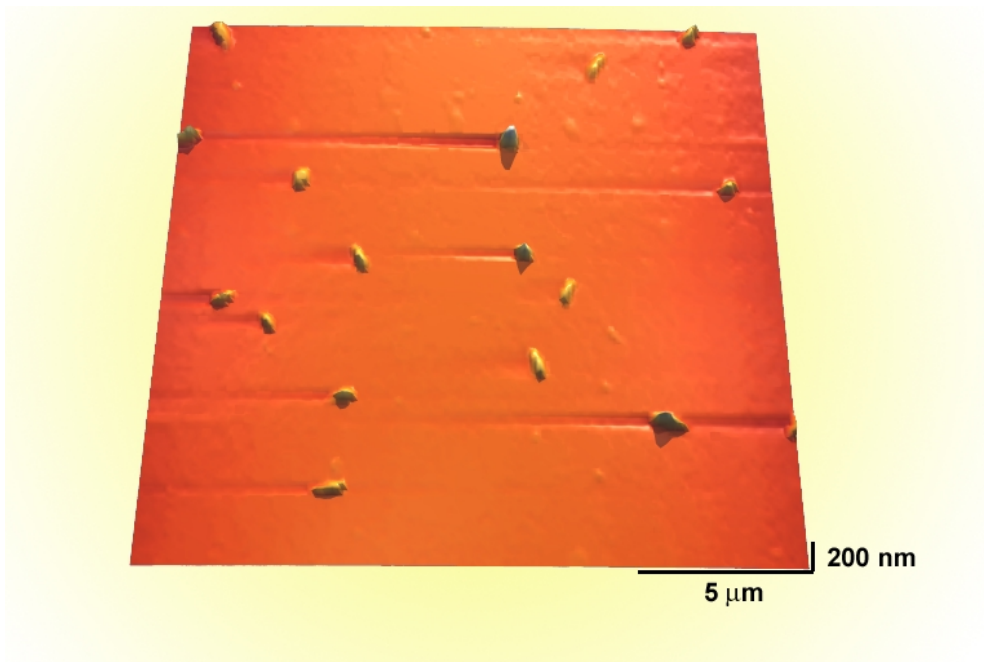


Abb. 79: 5% Ada-PBT in PMMA nach Tempern (OT5)

Die für die röntgenographischen und dielektrischen Untersuchungen präparierten 30 μm -Filme lassen je nach Probe trotz gleicher Bedingungen Strukturen mit Größen von 200 - 300 nm bzw. 300 - 400 nm erkennen (untersucht mittels optischer Mikroskopie). Offensichtlich bewirken schon geringe Schwankungen der Parameter Änderungen der ausgebildeten Strukturgrößen.

Korrelation der Konzentration an Diskoten mit der Aggregatgröße

Es ist festzuhalten, dass eine Korrelation der Konzentration an eingemischtem Diskoten und der ausgebildeten Aggregatgröße besteht. Höhere Konzentrationen bewirken größere Aggregate. Dabei reicht die Bandbreite von isolierten Einzelmolekülen bis zu Aggregaten mit einer Größe von mehreren hundert Nanometern: Während bei sehr geringen Konzentrationen isolierte Einzelmoleküle vorliegen, werden mit höheren Konzentrationen Strukturen mit Größen von zunächst weniger als 200 nm, dann mit 200 - 300 nm bzw. 300 - 400 nm ausgebildet. Im Fall der getemperten Proben erreichen die Strukturgrößen mit zunehmenden Konzentrationen schließlich Ausmaße von wenigen bis hin zu mehreren hundert Nanometern. Abb. 80 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Konzentration und Aggregatgröße der Proben.

		Aggregatgröße											
		Isolierte Einzelmoleküle					mehrere hundert nm						
Ungetempert	Probe	O 0.3	O 0.6	O 1.2	O 5	O 10	O 15	O 30	S/D 25a	S/D 25b			
		Konzentration											
	Aggregatgröße [nm]	isolierte Einzelmoleküle		< 200				200-300		300-400			
Getempert	Probe	OT 0.3	OT 0.6						OT 1.2	OT 5	OT 10	OT 15	OT 30
		Konzentration											
	Aggregatgröße [nm]	isolierte Einzelmoleküle							800 x 200				1000 x 400

Abb. 80: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Aggregatgröße von der Konzentration des Diskoten und der thermischen Behandlung

5.3 Thermodynamisches Verhalten

DSC-Messungen an den S/D-25-Proben zeigen keine Phasenübergänge oder Glasübergänge im Bereich von -50°C bis 130°C. Dabei ist anzumerken, dass die Enthalpien des Bulkmaterials der in dem Temperaturintervall beobachtbaren Übergänge (Glasübergang, $Col_{hp} \rightarrow Col_{ho}$) sehr gering sind und schon im Bulkmaterial nur schwer zu detektieren sind.

5.4 Struktur der ausgebildeten Phasen

Zur Aufklärung der von den Diskoten in PDLC-Systemen ausgebildeten Phasen wurden WAXS-Messungen an Proben mit verschiedenen großen diskotischen

Strukturen durchgeführt. Bei den Messungen an den 30 μm dicken S/D-Proben zeigt sich, dass die Diskoten in Strukturen mit Größen im Bereich von 300 - 400 nm (S/D25b) die Col_{hp} -Phase ausbilden, während bei Größen von 200 - 300 nm die Col_{hp} -Phase analog zu den Confined-Systemen unterdrückt wird und es zur Ausbildung der Col_{ho} -Phase kommt (siehe Abb. 81). Es ist überraschend dass der bereits im Confinement beobachtete Effekt auch hier beobachtet werden kann, da die Dimensionen von einigen hundert nm des dispergierten Systems in etwa um den Faktor 10 größer sind als in den größten Poren der Glasconfinements. Die genauere Betrachtung der Reflexe zeigt für den interkolumnaren Abstand keine Änderung (16.3 \AA), jedoch ist die Halbwertsbreite des (100)-Reflexes für die Probe mit den 200 - 300 nm großen Strukturen vergrößert (0.45°), während die Probe mit den 300 - 400 nm Strukturen die Halbwertsbreite des Bulkmaterials (0.3°) aufweist. Die nach Scherrer berechnete Korrelationslänge beträgt 17.7 nm. Es ist bemerkenswert, dass ein Confinementeffekt im Bereich mehrerer 100 nm einen Effekt auf eine Ordnung hat, die auf einer 10 nm-Skala liegt.

Wie bereits bei den Confinement-Systemen liegt auch hier im Fall der Col_{ho} -Phase eine Verbreiterung des (001)-Reflexes vor. Es besteht also in Analogie zum Verhalten im Confinement noch eine Tendenz zur Ausbildung der Col_{hp} -Phase.

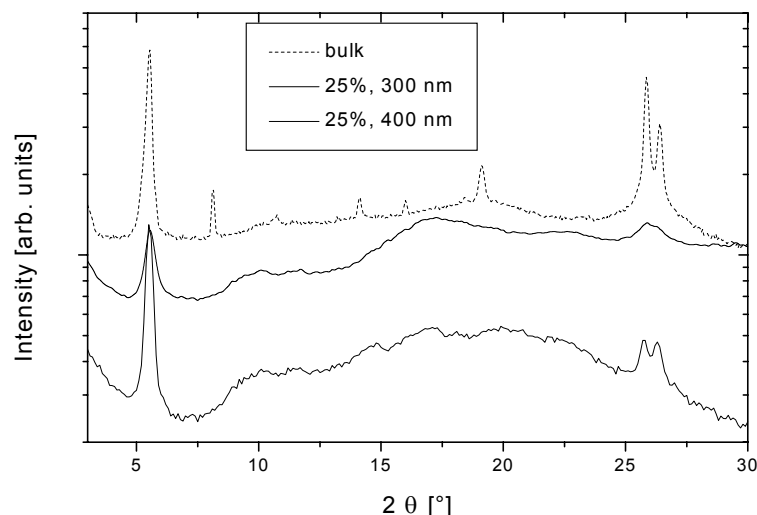


Abb. 81: Röntgendiffraktogramme von Proben mit Strukturen unterschiedlicher Größe

An den 100 nm-Film-Proben mit den zwei größten diskotischen Strukturen (getemperte 20 bzw. 30%ige Proben: OT20 bzw. OT30) wurden Langzeit-WAXS-Messungen durchgeführt. Dabei haben die Strukturen Ausmaße von ca. 900 nm in der Länge bzw. 300 nm in der Breite (OT20) und bei OT30 1000 nm in der Länge und 350 bis 400 nm in der Breite. Es wurde nur der Winkelbereich von $2\theta = 24.7^\circ$ bis 27.4° untersucht, um in akzeptabler Messzeit ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Das in Abb. 82 dargestellte Diffraktogramm zeigt die aufgenommenen Messkurven im Vergleich mit dem Diffraktogramm des Bulkmaterials. Das starke Gefälle der Kurve hat seine Ursache in dem zusätzlichen Beitrag des Glassubstrates zum Halo des Diskoten. Nach Abzug des Untergrundes wird deutlich, dass das Triphenylenmaterial in der Probe mit 300 nm breiten Zylindern (OT20) die Col_{ho} -Phase ausbildet, während es in der Probe mit 350 - 400 nm breiten Zylindern (OT30) in der Col_{hp} -Phase vorliegt.

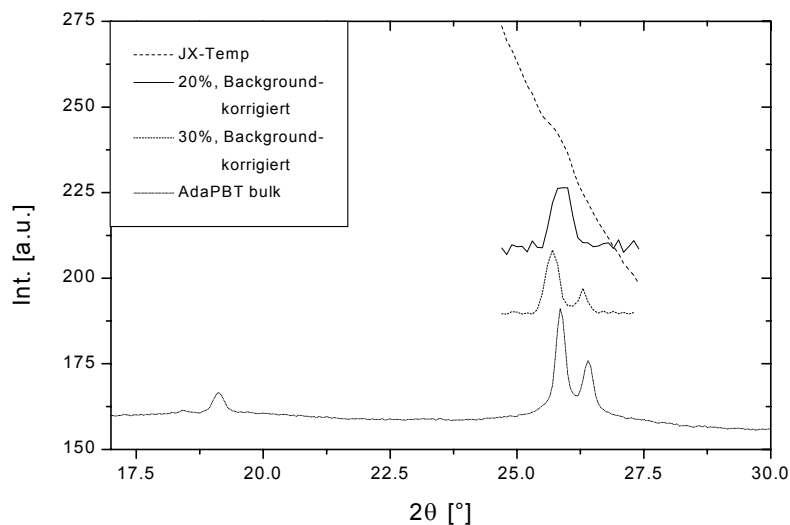


Abb. 82: Röntgendiffraktogramm der getemperten 30%igen bzw. 20%igen Probe für optische Messungen

Es besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der Aggregatgröße, dabei insbesondere der Breite der Zylinder, die das hexagonale Gitter der Kolumnen einschränken und der ausgebildeten Phase. Liegt die Breite der zylindrischen

Strukturen oberhalb von ca. 300 nm, so wird die Col_{hp} ausgebildet, bei Breiten darunter die Col_{ho} -Phase. Demnach ergibt sich der in Tab. 5 schematisch dargestellte Zusammenhang für die Proben, die Strukturgrößen und die von den Diskoten ausgebildete Phase:

Probe	O0.3 bis O30	S/D25a	OT0.3 bis OT20	OT30	S/D25b
Strukturgröße	< 200 nm	200 - 300 nm	Länge: bis 800 nm Breite: 200 - 300 nm	Länge: ca. 800 nm Breite: 350 - 400 nm	300 - 400 nm
Ausgebildete Phase	Nicht bestimmbar	Col_{ho}		Col_{hp}	

Tab. 5: Zusammenhang zwischen Strukturgröße und ausgebildeter Phase für die Proben

5.5 Dynamik

Der Charakter des Glasübergangs der Triphenylene hatte sich im Confinement parallel zur Unterdrückung der Ausbildung der Col_{hp} -Phase von dem eines starken Glasbildners zu dem eines schwachen geändert (siehe Abschnitt B4.4). Um zu untersuchen, ob auch in den dispergierten System diese Änderung mit der Unterdrückung der Ausbildung der Col_{hp} -Phase verknüpft ist, wurde die dielektrische Relaxationsspektroskopie eingesetzt. Wenn diese Verknüpfung besteht, sollte sich ein starkes, also ein der Arrhenius-Gleichung gehorchendes Verhalten im Fall der Proben zeigen, in denen das Material die Col_{hp} -Phase ausbildet, während ein fragiles, also WLF-Verhalten, im Fall der Col_{ho} -Phase erwartet wird. Genau dieses kann auch beobachtet werden (siehe Abb. 83): Das Material in den 300 - 400 nm großen Strukturen (Probe S/D25b), das in der Col_{hp} -Phase vorliegt, zeigt thermisch aktiviertes Verhalten. Dagegen gehorcht das in der Col_{ho} -Phase vorliegende Material (Probe S/D25a, Strukturgröße von 200 - 300 nm) der WLF-Gleichung. Die WLF-Parameter entsprechen denen des im Confinement eingeschlossenen Materials.

Weiter lässt sich aus der Extrapolation der erhaltenen Kurven nach Anpassen einer WLF-Funktion die Glasübergangstemperatur bestimmen. Die Glasübergangstemperatur ändert sich jedoch durch die Dispergierung in der Polymermatrix nicht signifikant, die Glasübergangstemperaturen entsprechen in beiden Fällen mit ca. -43°C denen des Bulkmaterials. Das bedeutet, dass die zum Teil um ein mehrfaches größeren Abmessungen der PDLC-Systeme die gleichen Effekte auf die Dynamik der Triphenylene haben wie die 200 \AA großen Poren der Confinement-Systeme.

Daneben ist zu beobachten, dass bei der Probe, bei der die Diskoten in der Col_{hp} -Phase vorliegen, kein Sprung der Relaxationsfrequenzen am Phasenübergang auftritt, wie er beim Bulkmaterial zu beobachten ist. Statt dessen erfolgt die Änderung der Relaxationsfrequenzen kontinuierlich. Ein eher kontinuierlicher bzw. schwach ausgeprägter Phasenübergang würde auch erklären, weshalb in den DSC-Messungen kein Phasenübergang zu beobachten war.

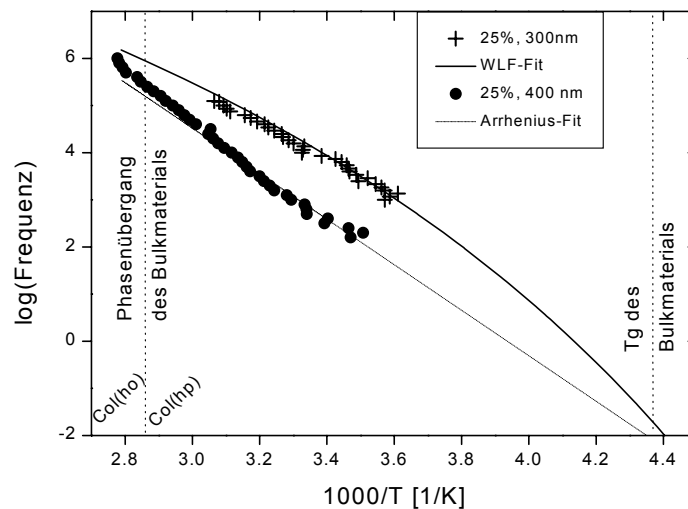


Abb. 83: Frequenz-Temperatur-Auftragung der α -Relaxation für zwei verschiedene Strukturgrößen

5.6 Optische Eigenschaften

Absorption

Zunächst wird das Absorptionsverhalten für Aggregate mit Größen von Einzelmolekülen bis zu maximal 200 nm betrachtet. Dabei handelt es sich um die ungetemperten Proben des gesamten Konzentrationsbereiches (O0.3 bis O30). Die UV-Vis-Spektren für diese Proben, die in Abb. 84 dargestellt sind, zeigen eine starke Abhängigkeit sowohl ihrer Form als auch ihrer Lage von der Strukturgröße der Triphenylenaggregate. Zum Vergleich sind die Absorptionsspektren von Ada-PBT in verdünnten Lösungen bzw. im Bulkzustand mit dargestellt. Während das Absorptionsmaximum der Substanz im Bulkzustand bei 259 nm liegt und auch nur ein Maximum auftritt, zeigt das Lösungsspektrum eine vibronische Feinstruktur mit einem Maximum bei 277 nm. Mit zunehmender Aggregationsgröße des Diskoten in den dispergierten Systemen nähert sich das zunächst dem Lösungsspektrum ähnliche Spektrum dem der Bulksubstanz an. Es tritt eine hypsochrome Verschiebung auf, und es bildet sich zunehmend eine weitere vibronische Bande aus, die ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung gleichen Ausmaßes zeigt. Bei mittleren Aggregationsgrößen (Probe mit 5% Triphenylen) sind beide Banden gleich stark ausgeprägt, während die neue, höherenergetische Schulter bei noch größeren Aggregaten (entsprechend noch höheren Konzentrationen) dominiert. Bei den größten Aggregaten der ungetemperten Proben, entsprechend der höchsten Konzentration (30%) an Diskot (die Aggregatgrößen liegen aber immer noch unterhalb von 200 nm), liegt das Maximum bei 267 nm. Hier tritt die vibronische Bande noch als Schulter auf.

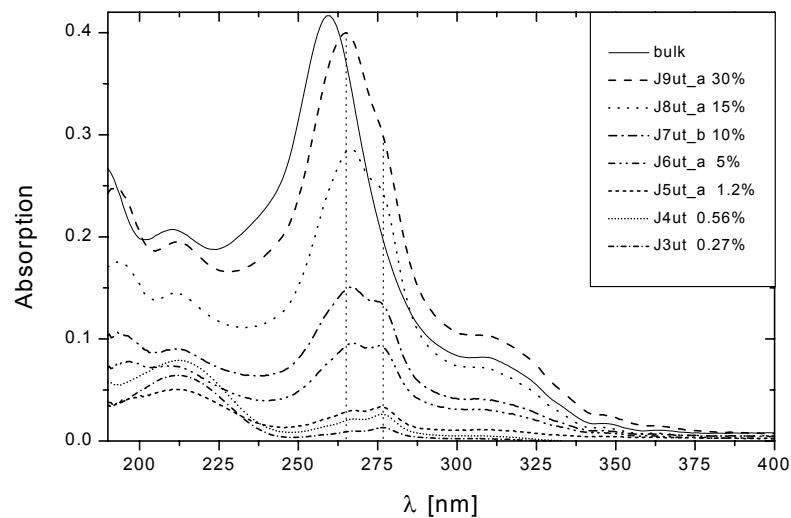


Abb. 84: UV-Vis-Absorptionsspektren der PDLC-Systeme in Abhängigkeit der Konzentration

Eine mögliche Ursache für die Intensitätsverlagerung der vibronischen Banden bei Veränderung der Aggregatgrößen sind Änderungen der relativen Lage der Morsepotenziale des Grund- bzw. des angeregten Zustandes zueinander. Dies bedingt gemäß dem Franck-Condon-Prinzip, dass die Übergänge nun bevorzugt in andere vibronische Zustände stattfinden.

Bei Übergang zu Strukturen bis zu einer Größe von mehreren hundert nm (getemperte Proben) zeigen die Absorptionsspektren für die großen zylindrischen Triphenylenaggregate mit Ausdehnungen von mehreren hundert nm (entsprechend Konzentrationen von 30 bis 10%) mit einem Maximum von 260 nm das Verhalten von Material im Bulkzustand (siehe Abb. 85). Da die Spektren sich also zwischen der Probe, in denen die Diskoten in der Col_{hp} -Phase (OT30) und jener, in denen sie in der Col_{ho} -Phase vorliegen (OT20 und OT15), nicht unterscheiden, ist der Typ der ausgebildeten Phase für die Absorption nicht relevant: die Lage des Absorptionsmaximums ändert sich bei dem Übergang von der Col_{hp} - zur Col_{ho} -Phase nicht. Bei kleineren Strukturgrößen von wenigen hundert nm ist das Maximum des Absorptionsspektrums (Probe OT1.2) um 4 nm hypsochrom gegenüber dem

Bulkwert verschoben, das Maximum der ungetemperten Probe lag jedoch bei 268 nm, war also noch weiter verschoben. Das Tempern bewirkt folglich eine Anordnung der Diskoten ausgehend von Aggregaten mit Größen unter 200 nm, hin zu bis zu mehrere 100 nm großen zylindrischen Molekülansammlungen. In diesen großen Aggregaten treten Wechselwirkungen auf, die die Absorptionsmaxima auf Werte wie im Bulkmaterial verschieben.

Bei Konzentrationen ab 1.2% oder geringer ändert sich das Absorptionsverhalten durch Tempern nicht signifikant, die Banden werden lediglich breiter. Da auch keine detektierbaren Inhomogenitäten im Film auftreten, lässt sich schließen, dass in dem Konzentrationsbereich die Löslichkeit der Diskoten in PMMA unterschritten wird. Bei Konzentrationen ab 1.2% oder geringer wird folglich, im Gegensatz zu den höheren, kein Nichtgleichgewichtszustand beim Spincoaten konserviert.

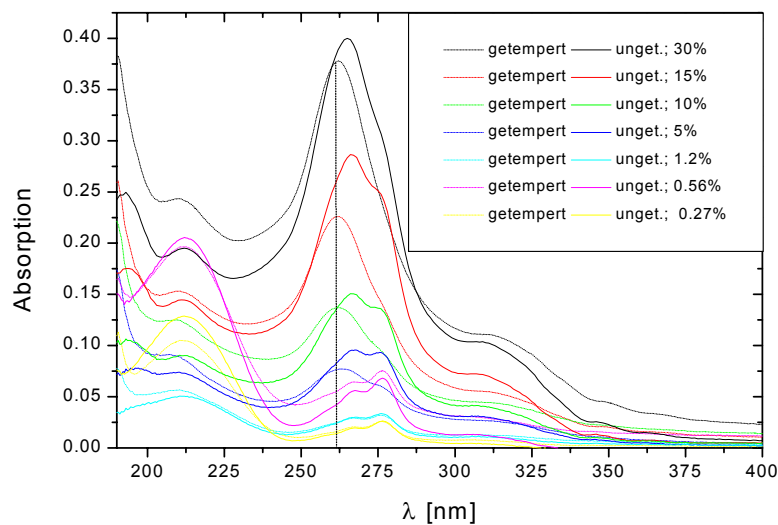


Abb. 85: UV-Vis-Spektren der PDLC-Systeme im getemperten und ungetemperten Zustand

Wie in Abschnitt B2.4.1 beschrieben, lässt sich nach Markovitsi die Verschiebung der Absorptionsmaxima mit unterschiedlicher Aggregatgröße wie folgt erklären: Ausgehend von Einzelmolekülen bei geringen Konzentrationen an Diskoten nimmt mit zunehmender Aggregatgröße (verursacht durch höhere Konzentrationen an

Diskoten) die Anzahl miteinander wechselwirkender Triphenylene zu, so dass durch exzitonische Wechselwirkungen größere kollektiv angeregte Zustände entlang der Kolumnen entstehen. Dadurch wird das Maximum hypsochrom verschoben. Jedoch ist die Verschiebung von 18 nm, die Markovitsi zwischen den Spektren des Bulkmaterials und dem der Lösung meinte gefunden zu haben, offensichtlich auch auf die Intensitätsverlagerung der beiden vibronischen Banden zurückzuführen. Die eigentliche Verschiebung ist mit ca. 9 nm deutlich geringer und weist offenbar gegen die Konzentration einen linearen Verlauf auf (siehe Abb. 86; die Verschiebung wurde, um ihn besser mit dem von Markovitsi vorhergesagten Verlauf darstellen zu können, in Übergangsenergien umgerechnet). Der von Markovitsi angenommene Kurvenverlauf durch den Anfangs- und Endwert der Absorptionsmaxima ist schematisch im Vergleich aufgetragen. Allerdings kann der Verlauf der von Markovitsi angenommenen Verschiebung nicht mit dem experimentell gefundenen verglichen werden, da die Beziehung zwischen der Konzentration an eingemischtem Triphenylen und den Aggregatgrößen nur rein qualitativ bekannt ist.

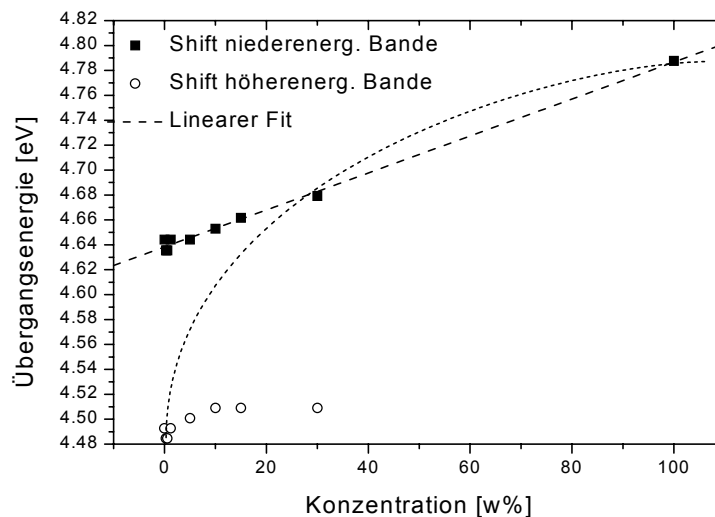


Abb. 86: Verschiebung der Absorption gegen Konzentration. Die gepunktete Kurve stellt schematisch den Verlauf des nach Markovitsi erwarteten Verhaltens dar

Photolumineszenz

Zur Aufnahme der Photolumineszenzspektren wurde mit einer Wellenlänge von 270 nm angeregt. Die PL-Spektren der Systeme mit Aggregaten unterhalb 200 nm entsprechen in ihrer Form denen des Bulkmaterials, sind jedoch hypsochrom verschoben. Mit abnehmender Aggregatgröße (entsprechend geringerer Konzentration an Diskoten) bildet sich zunehmend eine vibronische Feinstruktur aus. Die Verschiebung des Spektrums gegenüber dem Spektrum des Bulkmaterials ist dabei im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und damit unabhängig von der Größe der diskotischen Aggregate.

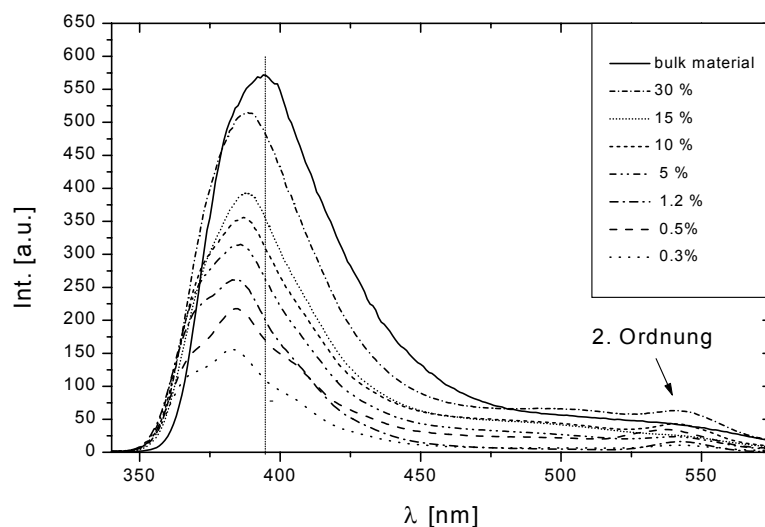


Abb. 87: Photolumineszenz in Abhängigkeit der Konzentration

Bei Betrachtung der Spektren der getemperten Proben zeigen sich außer für die Probe, bei der durch Tempern die Triphenylene in der Col_{hp} -Phase vorliegen, keine signifikanten Änderungen zu den Spektren der ungetemperten Systeme. Das bedeutet, dass die Bildung großer Aggregate durch Tempern das PL-Spektrum nicht direkt beeinflusst. Nur im Fall der Probe, bei der durch das Tempern die Strukturen so groß

werden, dass sich die von den Diskoten ausgebildete Phase von Col_{ho} zu Col_{hp} ändert, tritt eine Verschiebung zum Bulkverhalten auf.

Wenn sich die Strukturen vergrößern aber die Diskoten weiterhin die Col_{ho} -Phase ausbilden, verringert sich die bei den ungetemperten Proben auftretende Feinstruktur (5- bzw. 10%igen Proben). Bei noch geringeren Konzentrationen unterhalb der Löslichkeit ändert sich das Spektrum durch Tempern überhaupt nicht. Hier liegen auch nach Tempern isolierte Einzelmoleküle vor.

Es tritt also dort eine Verschiebung durch Tempern auf, wo die von den Diskoten ausgebildete Phase von der Col_{ho} - zur Col_{hp} -Phase übergeht, wie dies bei der 30%igen Probe der Fall ist. Wenn sich durch Tempern zwar deutlich größere Strukturen ausbilden, aber die Col_{ho} -Phase erhalten bleibt, tritt keine Verschiebung auf. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den PL-Messungen an den Confined-Systemen, wo eine Änderung der intrakolumnaren Korrelationslänge keine Verschiebung bewirkte, wohl aber der Übergang von der Col_{hp} - zur Col_{ho} -Phase.

In der Literatur werden ähnliche Phänomene beschrieben. So hat Markovitsi bei Hexaalkoxytriphenylenen (HnT) mit $n = 5, 7, 9$ (n steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkoxygruppen) zwischen den einzelnen Phasen eine deutliche Verschiebung der PL-Maxima gefunden (Lösung: 381 nm, krist.: 386 nm, Col_{ho} : 397 nm) [81].

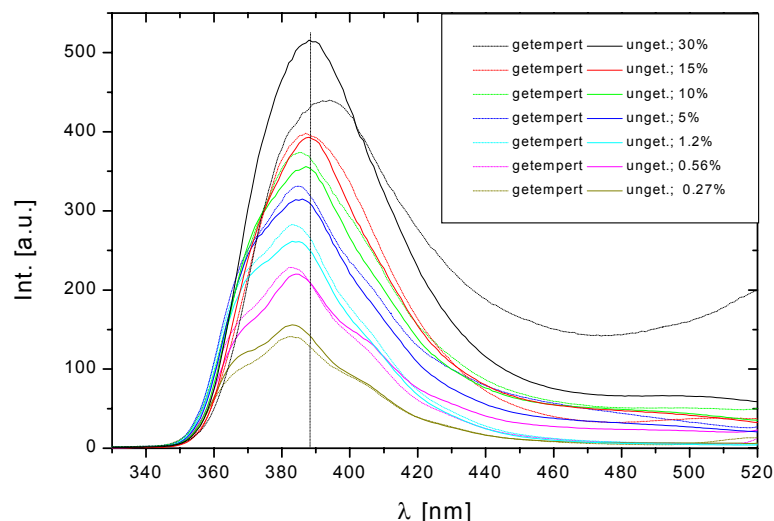


Abb. 88: Photolumineszenzverhalten in Abhängigkeit der Konzentration vor und nach Tempern im Vergleich

Eine wichtige Beobachtung ist, dass die niederenergetische Bande im Bereich von 520 nm auch bei bis zu 15-minütiger Bestrahlung in Systemen mit Aggregatgrößen unterhalb von 200 nm (entsprechend den ungetemperten PDLC-Proben) nicht auftritt (siehe Abb. 89). Die Bande ist bei bis zu mehreren hundert nm großen Strukturen (also bei getemperten Proben hoher Konzentrationen) nur schwach angedeutet und nimmt mit kleineren Aggregatgrößen weiter ab (siehe Abb. 88). Lediglich bei der Probe, in der die Triphenylensubstanz durch Tempern in der Col_{hp} -Phase vorliegt, bildet sich die niederenergetische Bande aus. Analog zur Verschiebung der hochenergetischen Bande ist auch die niederenergetische durch die Confinementeffekte hypsochrom verschoben. Die Verschiebung beträgt 25 nm. Ein Oxidationsprozess scheidet als Ursache für die Ausbildung der Bande aus, da Sauerstoff in allen Fällen vorhanden ist. Als Ursache kommt daher nur ein struktureller Unterschied der Ordnung in Betracht. Die niederenergetische Bande wird nur in dem System ausgebildet, in der das diskotische Material in der Col_{hp} -Phase vorliegt. Damit wird die These, dass die Bildung von Dimeren die Ursache für die Ausbildung der Bande ist, erhärtet, da der wesentliche strukturelle Unterschied zwischen beiden Phasen die Dimere sind, die in der Col_{hp} -Phase bereits im Grundzustand vorliegen.

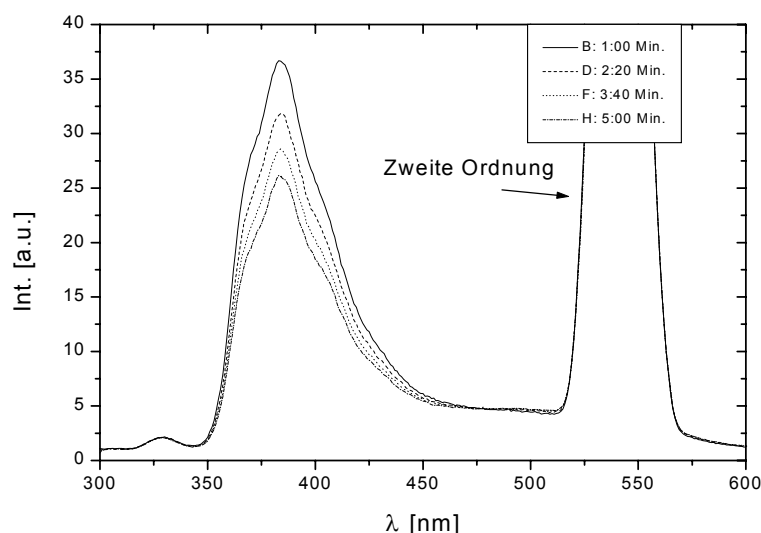


Abb. 89: Photolumineszenzverhalten einer Konzentration bei kontinuierlicher Bestrahlung über mehrere Minuten

Die Anregungsspektren wurden bei einer Emissionswellenlänge von 390 nm aufgenommen. Sie zeigen im wesentlichen ein zu den UV-Vis-Spektren analoges Verhalten und eine gute Übereinstimmung. Aufgrund der gerätebedingten niedrigeren Auflösung des Fluoreszenzspektrometers sind, wie schon bei den Messungen der Bulksubstanz, die Banden breiter und unstrukturiert. Lediglich bei Konzentrationen von 5% und 10% zeigt sich nach dem Tempern ein zum entsprechenden UV-Vis-Spektrum bathochrom verschobenes Verhalten. Dies lässt sich durch die aufgrund der Löslichkeit in der Matrix verbliebenen Einzelmoleküle erklären, deren Photolumineszenz-Quantenausbeute deutlich gegenüber der von aggregierten Molekülen erhöht ist. Aus der Überlagerung des Spektrum, das von aggregierten Molekülen verursacht wird, mit dem Anregungsspektrum, das von gelösten Molekülen hervorgerufen wird, in Verbindung mit der geringeren Auflösung des Spektrometers ergibt sich die Verschiebung.

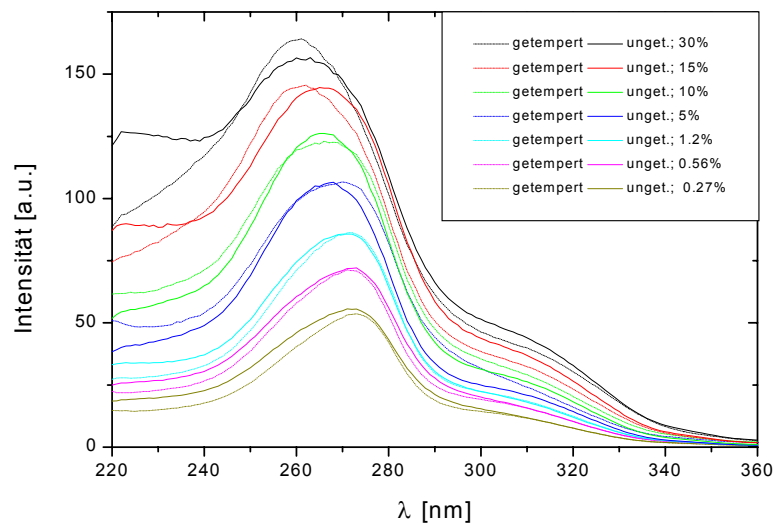


Abb. 90: Anregungsspektren der PDLC-Systeme im getemperten und ungetemperten Zustand

5.7 Anwendung

Die beobachteten Änderungen des dynamischen, optischen Verhaltens und die geänderten strukturellen Eigenschaften der Triphenylenderivate in den PDLC-Systemen sollten einen Effekt auf deren elektrooptische Eigenschaften sowie das Injektions- bzw. Ladungsträgertransportverhalten haben.

Diese Änderungen dürften besonders in organischen LEDs deutliche Auswirkungen zeigen. Daher wurden PDLC-LEDs mit einem Gehalt von 15% Ada-PBT in PMMA präpariert sowie Referenz-LEDs aus reinen Diskoten bzw. reinem PMMA.

Es ist aus Abb. 91 ersichtlich, dass das Matrixpolymer nicht zum Ladungsträgertransport beiträgt und dass sowohl die Form der Kennlinien als auch die Einsatzfeldstärken von denen des Bulkmaterials verschieden sind. Die Einsatzfeldstärken werden durch Tempern stark gesenkt, was auf die Bildung von längeren Kolumnen zurückgeführt werden kann, die für den Ladungsträgertransport verantwortlich sind.

Die getemperte PDLC-LED zeigt im Gegensatz zur entsprechenden Bulk-LED keinen Stromfluss im negativen Ast. Da diese verknüpft ist mit der senkrechten Orientierung der Kolumnen zum Substrat, kann daher angenommen werden, dass bei den PDLC-LEDs nach Tempern keine derartige Orientierung vorliegt.

Die Emission der PDLC-LEDs war zu schwach, um ein EL-Spektrum aufzunehmen. Der Farbeindruck war für das Auge weniger grün als im Fall der aus Bulkmaterial präparierten LED. Bei den unterschiedlichen und zum Teil sehr niedrigen Intensitäten ist dieser Eindruck jedoch sehr subjektiv.

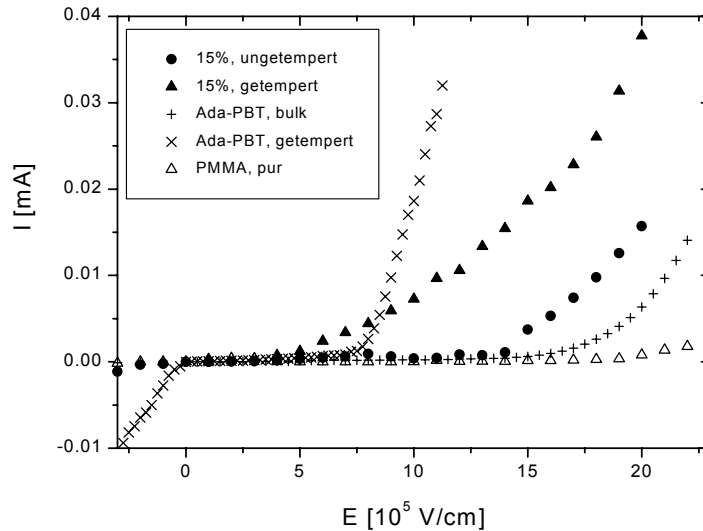


Abb. 91: Getemperte und ungetemperte Kennlinien von PDLC-LEDs im Vergleich zum Bulkmaterial

5.8 Zusammenfassende Diskussion der Confinement und der PDLC-Systeme

Es ist möglich, sowohl über ein externes Confinement als auch über ein Polymerdispersionssystem die Struktur sowie dynamische, optische und elektrooptische Eigenschaften von Triphenylenderivaten zu kontrollieren. Dabei kann über die Ausdehnung des hexagonalen Gitters Einfluss auf die ausgebildete Phase genommen werden. So liegen Triphenylene in Aggregaten mit einer lateralen Ausdehnung von mehr als 300 nm in der Col_{hp} -Phase vor, bei kleineren Dimensionen wird die Col_{ho} -Phase ausgebildet. Eine mögliche Ursache ist eine unterschiedliche Oberflächenspannung je nach ausgebildeter Phase. Die im Vergleich zum Volumen im Confinement bzw. in der Dispersion erhöhte Krümmung der Strukturen könnte ab einem bestimmten Maß die Col_{ho} -Phase bevorzugen. Dafür spricht, dass in 100 nm dicken Filmen, in denen die Kolumnen innerhalb der Substratebene orientiert sind offensichtlich keine Änderung der ausgebildeten Phase erfolgt⁴, obwohl das laterale Gitter zumindest in einer Dimension stark eingeschränkt ist. Über dieses geänderte Phasenverhalten lässt sich die Dynamik der Substanz beeinflussen. Das die Col_{ho} -

⁴ Da WAXS-Messungen an diesen geringen Filmdicken nicht möglich sind, wird die ausgebildete Phase aus der Lage des PL-Maximums geschlossen. Das Maximum liegt bei Werten, die vom entsprechenden in der Col_{hp} -Phase vorliegenden Triphenylenmaterial im Bulkzustand gezeigt werden.

Phase ausbildende Material zeigt ein WLF-Verhalten, im Gegensatz zum Arrhenius-Verhalten des in der Col_{hp} -Phase vorliegenden Materials. Die Glasstemperatur bleibt dabei unverändert.

Enge Confinements bewirken eine Verringerung des interkolumnaren Abstandes. Dieses Ineinanderschieben der Scheiben benachbarter Kolumnen wiederum führt zur einer Verringerung der Korrelationslänge bis hin zum Verlust der intrakolumnaren Ordnung. Das Confinement hat also ebenfalls Einfluss auf die intrakolumnare Ordnung.

Die intrakolumnare Ordnung lässt sich über die Anzahl miteinander wechselwirkender Moleküle innerhalb eines Aggregates kontrollieren. Diese Ordnung beeinflusst das Absorptionsverhalten, die Art der ausgebildeten Phase hat dagegen keinen Einfluss. So zeigt sich in den PDLC-Systemen für große Aggregate nahezu ein unstrukturiertes Bulkverhalten, während sich mit abnehmender Aggregatgröße bis hin zu Einzelmolekülen eine vibronische Feinstruktur ausbildet, sich die Intensitätsverhältnisse vibronischer Übergänge verlagern und das Maximum deutlich verschiebt.

Demgegenüber wird die Photolumineszenz nicht primär von der intrakolumnaren Korrelationslänge beeinflusst, sondern lässt sich über den Typ der ausgebildeten Phase kontrollieren. So verschiebt sich das Maximum hypsochrom bei Übergang von der Col_{hp} zur Col_{ho} -Phase. Ebenso ist das Auftreten der niederenergetischen Bande von der Existenz von Dimeren im Grundzustand der Col_{hp} -Phase abhängig und kann daher durch das Confinement bzw. PDLC-System unterdrückt werden.

Erste Versuche zeigen, dass diese Effekte sich z. B. in aus PDLCs aufgebauten LEDs zur Verringerung der Einsatzfeldstärke nutzen lassen.

C Zusammenfassung

Flüssigkristalline Materialien bieten sich durch ihre sehr speziellen Eigenschaften für zahlreiche technische Anwendungen im Bereich der Elektronik und Optoelektronik an. Dabei sind ihre hohe Ordnung und ihre Anisotropie sowie ihre dynamischen, optischen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften von Interesse. Um Einfluss auf diese Eigenschaften nehmen zu können und sie gezielt optimieren zu können, ist es notwendig, die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Materialien zu kennen. Dies ist auch nötig im Hinblick auf eine Nanostrukturierung, die für einige Anwendungen erforderlich ist und die durchaus Änderungen der Materialeigenschaften hervorrufen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen an zwei flüssigkristallinen, diskotischen Modellsystemen unterschiedlicher Ordnung durchgeführt. Die ausgesuchten diskotischen Substanzen besitzen interessante dynamische, optische und elektrooptische Eigenschaften.

An Pentainderivaten als einem Vertreter für das System niedriger Ordnung wurden Strukturen und Eigenschaften als Funktion der chemischen Molekülstruktur untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Länge der lateralen Alkoxygruppen sowie die Natur des Substituenten Einfluss auf das Phasenverhalten nehmen. Durch Wahl eines Substituenten mit starkem Dipol und lange laterale Alkoxyketten gelingt es, Systeme mit kolumnar-nematischer Phase zu erhalten. Die Polymerisation der Pentaine führt zu teilkristallinen Systemen mit einer interessanten eindimensionalen Ordnung. Der Aufbau kolumnar-nematischer Phasen gelang ebenfalls durch Dotierung mit Elektronenakzeptoren unter Bildung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen. Erhöhte elektronische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die von der Ordnung abhängig sind, erleichtern exzitonische Transportprozesse und führen zu Verschiebungen optischer Spektren. Die Pentainderivate eignen sich nur bedingt für den Einsatz in LEDs. Dagegen scheint ein Einsatz in sogenannten Autokorrelatoren vielversprechend.

An Triphenylenderivaten als einem hochgeordneten flüssigkristallinem System wurden sowohl Strukturen und Eigenschaften sowohl als Funktion der chemischen

Struktur als auch einer Nanostrukturierung untersucht. Dazu wurde zunächst gezielt ein Derivat (Ada-PBT) mit möglichst hoher Ordnung und Glasübergangstemperatur synthetisiert. Dieses bildet die neu gefundene dreidimensional hochgeordnete Col_{hp}^* -Phase (Col_{hp} -Phase mit Überstruktur) aus und besitzt eine für technische Anwendung notwendige hohe Glasübergangstemperatur von ca. 80°C . Die Eigenschaften des Bulkmaterials wurden charakterisiert und die elektrooptischen Eigenschaften in der Präparation von LEDs angewandt.

Es gelang, einen Weg zur gezielten Mikrostrukturierung von Triphenylen/Chromophorfilmen aus einer früher bei der LED-Präparation gemachten Beobachtung (Strukturbildung in Form von regulären Hexagonen nach Tempern der Filme) zu entwickeln. Die Parameter, über die der Prozess kontrolliert werden kann, sind die Oberflächenenergie und -Rauigkeit sowie die Abkühlrate und Konzentration des Chromophors. Interessanterweise gehorcht die Strukturbildungskinetik unerwartet nicht den bekannten Gesetzen der Kristallisationskinetik, sondern die Größe der Hexagone ist eine Funktion der Unterkühlung, nicht der Zeit. Bei dem Vorgang handelt es sich um einen Dewettingprozess, für den ein diffusionskontrolliertes Wachstumsmodell entwickelt werden konnte.

Durch Nanostrukturierung konnten die Phase, die Dynamik und optische Eigenschaften von hochgeordneten Triphenylenderivaten beeinflusst werden. Abnehmende Dimensionen führen von der Col_{ho} -Phase zu kolumnaren Systemen ohne einen regulären intrakolumnaren Abstand. Der dynamische Charakter wechselt beim Übergang in Nanostrukturen von einem starken zu einem schwachen Glasbildner. Dies ist ein Phänomen, das zum ersten Mal beobachtet werden konnte. Die Lage der Glasübergangstemperatur wird dabei nicht beeinflusst. Durch die Strukturierung induzierte Änderungen des molekularen Ordnungsgrades führen zu sehr starken Änderungen in den Absorptions- und Emissionsspektren.

Die Nanostrukturierung kann durch ein externes Confinement erfolgen, es konnte aber auch eine Methode entwickelt werden, die mittels polymer-dispergierter Systeme nanostrukturierte Triphenylene ergibt. Über die Konzentration lässt sich die Größe der Strukturen nahezu beliebig von Einzelmolekülen bis zu Aggregaten von mehreren hundert Mikrometer Länge einstellen, was zum Teil starke Änderungen der

untersuchten Eigenschaften hervorruft. Erste praktische Anwendungen der veränderten Eigenschaften bestanden in der Präparation von PDLC-LEDs, die durch technisch interessante niedrigere Einsatzfeldstärken charakterisiert sind und bei denen in Sperrichtung anders als im Fall von diskotischen Filmen kein Ladungstransport auftritt.

Die untersuchten Substanzen besitzen aufgrund der gezeigten Eigenschaften ein Potenzial für elektrooptische Anwendungen. Es konnte gezeigt werden, dass das Phasen-, das Verglasungsverhalten sowie optische und elektrooptische Eigenschaften über chemische Modifikation und Nanostrukturierung gesteuert werden können. In einigen Bereichen ist jedoch noch eine weitere Optimierung wünschenswert.

D Experimenteller Teil

1 Synthese

1.1 Synthese des Triphenylengerüsts

1,2-Dihydroxybenzol **1** [82]

Zu einer entgasten Lösung von 60.0 g (0.545 mol) Dihydroxybenzol und 176 ml (1.63 mol) 1-Brombutan in 350 ml Ethanol wurden im Argongegenstrom 61.0 g (1.1 mol) in 45 ml Wasser gelöstes Kaliumhydroxid gegeben und die Reaktionsmischung 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugegeben bis sich das gesamte während der Reaktion gebildete Kaliumbromid gelöst hatte. Diese Lösung wurde nun viermal mit 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb ein Zweiphasengemisch zurück, von dem die Phase mit der größeren Dichte mittels NMR-Spektroskopie als 1-Brombutan identifiziert und im Hochvakuum abkondensiert wurde. Die anschließende Destillation des erhaltenen hellbraunen Rohprodukts ($K_p = 125 - 129^\circ\text{C}$ bei $p = 1 \text{ mbar}$) ergab 90.1 g (0.405 mol) klares, farbloses Öl. Dieses entspricht einer Ausbeute von 75 % der Theorie.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.93 (s, 4H, Aromaten-H), 4.04 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 1.84 (quin, 4H, $J = 5.7$ Hz), 1.55 (sex, 4H, $J = 7.4$ Hz), 1.02 (t, 6H, $J = 7.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.3, 120.9, 114.3, 69.0, 31.4, 19.2, 13.8

2-Butyloxyanisol **2** [48]

Zu einer Lösung von 71 ml (0.646 mol) Methoxyphenol und 70.2 ml (0.65 mol) 1-Brombutan in 360 ml Ethanol wurden 150 g (1.08 mol) Kaliumcarbonat gegeben und 17 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugegeben

bis der gesamte Niederschlag gelöst war. Nun wurde die Lösung fünfmal mit je 150 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 40 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert. Von dem zurückbleibenden Zweiphasengemisch wurde die dichtere Phase (1-Brombutan) im Hochvakuum abkondensiert und das erhaltene hellbraune Rohprodukt anschließend bei 70 - 75°C und 1 mbar destilliert. Es ergaben sich 105.9 g (0.588 mol) schwach gelbes Öl, entsprechend einer theoretischen Ausbeute von 91%.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.90 (s, 4H, Aromaten-H), 4.02 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 3.86 (s, 3H), 1.84 (quin, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.51 (sex, 2H, $J = 7.5$ Hz), 0.98 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.5, 148.6, 120.8 / 120.7, 113.2, 111.9, 68.6, 55.9, 31.2, 19.1, 13.7

1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol **3** [49]

Zu einer Zweiphasenmischung aus 85.2 g (0.38 mol) **1** in 190 ml Eisessig, 64 ml Wasser und 3 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden unter Rühren 39.15 g (0.154 mol) Iod gegeben und auf 40°C erwärmt. Anschließend wurden 16.58 g (0.094 mol) Iodsäure in fünf gleichen Portionen innerhalb von 2 h hinzugefügt. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt und war nach 4 h beendet. Nach dem Abkühlen wurden 150 ml Wasser und 250 ml Diethylether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde nun zunächst mit 100 ml, anschließend mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen erst mit 100 ml, dann mit 50 ml 10%iger Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen. Nachdem die Lösung nun iodfrei war, wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bzw. im Hochvakuum der Diethylether und die Essigsäure abdestilliert. Es wurde in 200 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Natriumcarbonatlösung gewaschen, bis die Mischung säurefrei war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 126.5 g braunes, öliges Rohprodukt erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde eine Säulenchromatographie mit einer Lauffläche von 50 cm² über 250 g Kieselgel in einer 1:5 Dichlormethan/Petrolether-Mischung durchgeführt. Es ergaben sich so 112.3 g (0.322 mol) eines orangefarbenen Öls, entsprechend einer theoretischen Ausbeute von 88 %.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14 (dd, 1H, J = 8.4 Hz, J = 2.0 Hz), 7.09 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 6.59 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 3.92 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 1.76 (m, 4H), 1.46 (m, 4H), 0.95 (t, 3H, J = 7.4 Hz), 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz)

¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.3, 149.4, 129.9, 122.9, 115.9, 82.6, 69.2, 31.3, 19.3, 13.9

3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl **4** [50]

Eine Suspension aus 143.0 g (0.411 mol) 1,2-Dibutylxy-4-iodbenzol **3** und 142 g (2.2 mol) feinem Kupferpulver wurde, nachdem sie evakuiert und mit Argon belüftet worden war, unter intensivem Rühren im Salzbad auf 280°C erhitzt, wobei die Bildung eines schwach gelben Feststoffs zu beobachten war. Nach 3½ h ließ sich kein weiteres nennenswertes Entstehen des gelben Feststoffes mehr erkennen, weshalb die Reaktion hier beendet wurde. Die während des Abkühlens erstarrte Mischung wurde nun mechanisch zerkleinert, anschließend zweimal mit je 100 ml Dichlormethan versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Zur Abtrennung der unlöslichen Feststoffe wurde zunächst filtriert und schließlich zentrifugiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ergaben sich 87.2 g braunes Rohprodukt, aus dem durch Umkristallisation aus Ethanol nach dem Trocknen 67.2 g (0.152 mol) hellbraunes Produkt erhalten wurden. Dieses entspricht einer Ausbeute von 74 % der Theorie.

Analytik:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05 - 6.89 (m, 6H, Aromaten-H), 4.04 + 4.01 (2t, 8H, J = 6.6 Hz, H7/7'), 1.85 - 1.75 (m, 8H), 1.56 - 1.44 (m, 8H), 0.97 (t, 12H, J = 7.4 Hz)

^{13}C -NMR(75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.4, 148.6, 134.4, 119.4, 114.4, 113.4, 69.3/69.2, 31.5/31.4, 19.3, 13.9

2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen **5** [51]

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 36.1 g (0.082 mol) 3,4,3',4'-Tetrabutyloxybiphenyl **4** und 41.3 g (0.229 mol) 2-Butyloxyanisol **2** in 400 ml Dichlormethan wurden 1.3 ml konzentrierte Schwefelsäure und 165 g (1.0 mol) Eisen(III)chlorid schnell hinzugegeben, wobei die unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion anfangs weiter im Eisbad gekühlt werden musste. Anschließend wurde noch 2½ h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese in 1.5 l Methanol eingegossen und über Nacht auf 4°C gekühlt. Die dabei ausgefallene grüne, sehr voluminöse Masse wurde abgesaugt und mit eisgekühltem Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurden 43.2 g graues Rohprodukt erhalten.

Dieses wurde in Dichlormethan gelöst und zunächst über Kieselgel filtriert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das nun schwach fliederfarbene Produkt anschließend in einer 1:5-Mischung aus Dichlormethan/Petrolether über eine 30 cm hoch gefüllte Säule von 8 cm Durchmesser chromatographiert. So wurden nach dem Trocknen 34.8 g (0.056 mol) schwach gelbes Produkt gewonnen. Dieses entsprach einer Ausbeute von 69 % der Theorie.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.83 - 7.79 (m, 6H, Aromaten-H), 4.33 - 4.21 (m, 10H), 4.12 (s, 3H), 2.02 - 1.90 (m, 10H), 1.70 - 1.55 (m, 10H), 1.06 (t, 15H). Die verschiedenen Butyloxy-Gruppen wurden in den Spektren nicht aufgelöst.

^{13}C -NMR(75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.2/149.0/148.4, 123.6 - 123.3, 107.4/106.4/105.1, 69.4/69.3/69.0, 56.3, 31.4/31.3/30.8, 19.3, 13.9. Die verschiedenen Butyloxy-Gruppen und die einzelnen Triphenylen-Kohlenstoffatome wurden nur zum Teil aufgelöst.

Eisengehalt (AAS): <60ppm (Nachweisgrenze)

2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen 6 [52]

Zunächst evakuierte und dann mit Argon belüftete 1.80 g (0.259 mol) Lithiumpulver wurden im Argongegenstrom mit 50 ml trockenem THF versetzt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der Heizquelle wurde eine Lösung von 14.21 g (0.079 mol) Chlordiphenylphosphin in 45 ml trockenem THF langsam zugetropft. Nach achtminütiger Induktionsphase trat unter Rotfärbung der Lösung eine stark exotherme Reaktion auf. Nun wurde weiter so schnell zugetropft, dass die Lösung ständig schwach siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Hilfe einer Spritze zu 22.2 g (0.036 mol) 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen **5** unter Argonatmosphäre gegeben und 3 h lang unter Rückfluss erhitzt, wobei die rote Färbung der Lösung erhalten blieb. Nach Abkühlen der Lösung wurde die Reaktionsmischung langsam mit 100 ml Wasser und 25 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei eine Gelbfärbung mit darauffolgender Trübung und Bildung zweier Phasen auftrat. Anschließend wurde dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert.

Die erhaltenen gelben Kristalle wurden zweimal aus 100 ml Ethanol umkristallisiert. So ergaben sich nach dem Trocknen 16.0 g (0.026 mol) weißes Produkt. Dieses entspricht einer Ausbeute von 74 % der Theorie.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.94 - 7.75 (m, 6H, Aromaten-H), 4.28 (t, 3H, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 4.24 - 4.17 (m, 8H, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 1.89 (quin, 10H, $J = 6.7 \text{ Hz}$), 1.57 (m, 10H), 1.06 - 1.00 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.2/149.0/148.9, 145.8, 145.3, 123.9/123.7/123.6/123.6/123.3/123.0, 107.7/107.5/ 107.4/ 107.3/ 106.7/ 104.4, 69.6/69.3/68.9/68.8, 31.5/31.5/31.4/31.3, 19.3, 13.9/13.8

1.2 Synthese der Esterderivate

3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl- ω -pentenoat **M5PBT** [53]

Zu einer Lösung von 1.24 g (2.1 mmol) 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen **6** in 2 ml trockenem Pyridin wurden 0.355 g (3 mmol) 4-Pentensäurechlorid unter Argonatmosphäre zugetropft, wobei sich die Lösung jeweils kurz rot färbte und sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe des Säurechlorids blieb die Rotfärbung erhalten und es wurde 1 h auf 60°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 30 ml 3.7%iger Salzsäure und 30 ml Diethylether versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin zweimal mit je 20 ml 3.7%iger Salzsäure, zweimal mit jeweils 20 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und anschließendem Filtrieren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt zweimal in je 10 ml Ethanol umkristallisiert. So wurden nach dem Trocknen 1.20 g (1.7 mmol) weißes, klebriges Pulver erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 85% der Theorie.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (s, 1H), 7.84 - 7.75 (m, 5H, übrige Aromaten-H), 6.04 - 5.91 (m, 1H), 5.19 (qd, 1H, $^3\text{J} = 17.1$ Hz, $^2\text{J} = 1.6$ Hz), 5.09 (qd, 1H, $^3\text{J} = 10.2$ Hz, $^2\text{J} = 1.4$ Hz), 4.25 - 4.18 (m, 10H), 2.79 - 2.74 (m, 2H), 2.58 (td, 2H, $\text{J} = 6.9$ Hz, $\text{J} = 6.9$ Hz), 1.97 - 1.81 (m, 10H), 1.65 - 1.48 (m, 10H), 1.06 - 0.99 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.2, 149.7 - 148.8, 139.7, 136.6, 127.9 - 123.0, 116.6, 115.6, 108.1 - 106.0, 69.6 - 68.5, 33.4, 31.4 - 31.3, 28.9, 19.3/19.2, 13.8

3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-(1-adamantanoyl-methanoat) **Ada-PBT**

Die Synthese erfolgte analog zu der des M5PBT. Eingesetzt wurden 1.24 g (2.1 mmol) 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen **6** und 0.48 g (2.4 mmol) 1-Adamantanmethansäurechlorid. Die Ausbeute waren 1.48 g eines weißen, nicht klebriges Pulver, entsprechend einer Ausbeute von 89% der Theorie.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (s, 1H), 7.84 - 7.75 (m, 5H, übrige Aromaten-H), 4.23 (m, 11H), 2.16 (d, 10H), 2.58 (td, 15H), 1.58 (m, 10H), 1.06 - 1.02 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.7 - 148.8, 127.9 - 123.0, 116.6, 115.6, 108.1 - 106.0, 69.6 - 68.5, 38.9, 36.4, 31.3, 27.8, 19.2, 13.7

Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

In der Regel wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Lediglich bei den folgenden Substanzen war eine Reinigung notwendig:

Dichlormethan: Dichlormethan wurde über Phosphor(V)oxid zum Rückfluss erhitzt und anschließend unter Argon destilliert.

Pyridin: Pyridin wurde durch mehrtägiges Stehen über Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Argon destilliert.

Tetrahydrofuran: THF wurde über Kalium am Rückfluss erhitzt, bis nach Zugabe von Benzophenon eine Blaufärbung eintrat und anschließend unter Argon destilliert.

Ethanol: Ethanol wurde destilliert

2 Präparationen und Messgeräte

2.1 Präparationen

Spincoating

Die filmbildende Substanz wurde in der Regel als 1%ige Lösung in Chloroform (HPLC-rein) auf die Substrate aufgeschleudert. Die Umdrehungszahlen betragen 2000 rpm. Bei einzelnen Präparationen abweichende Parameter sind im jeweiligen Text angegeben. Bei dem Spincoater handelte es sich um einen Convac TSR 48/6...4085.

LED-Präparation

Auf ITO-beschichtete Glassubstrate (ITO-Schichtdicke ca. 40 nm) wurden mittels Spincoating 100 ± 20 nm dicke Filme des diskotischen Materials aufgebracht. Anschließend wurden die ca. 100 nm dicken Aluminiumkontakte im Ultrahochvakuum aufgedampft.

Vorbereitung der nanoporösen Glassubstrate

Die von Geltech Inc., USA, gelieferten zylindrischen Substrate mit einem Durchmesser von 5 mm und mit Hilfe einer Diamantfadensäge zu ca. 0.2 mm dicken Scheiben geschnittenen Substrate wurden mehrfach in Wasser, Aceton und Chloroform (jeweils HPLC-rein) gespült und anschließend im Ultrahochvakuum bei 170°C mehrere Stunden getempert. Die Befüllung ist im Abschnitt B4.1 beschrieben.

2.2 Analysen

Routineanalytik

Kernresonanzspektren wurden in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem NMR-Gerät Bruker AC300 aufgenommen. Dazu wurden Lösungen der Substanz in Chloroform-d₁ vermessen. Die Messfrequenz betrug 300 MHz bei ¹H-NMR-Messungen und 75 MHz bei ¹³C-NMR-Messungen.

Die Eisenbestimmung wurde von der Routineanalytikabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mittels Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt.

Mikroskopie (Durchlicht und Fluoreszenzauflichtmikroskop)

Die Durchlichtaufnahmen an den PDLC-Systemen wurden an einem Mikroskop Zeiss AxioTech 100HD und einer Digitalkamera ProgRes 3008 mit einer Auflösung von 1996x1450 Punkten durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Bogenlampe.

AFM

Es wurde ein TopoMetrix Explorer mit einem 2 µm-Scanner im non-contact-Modus verwendet.

Differentialkalorimetrie

Die DSC-Messungen wurden zum einen Teil auf einem Gerät des Typs DSC 7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt, zum anderen auf einem des Typs DSC821 von Mettler Toledo. Bei der modulierten DSC handelte es sich um eine TA Instruments DSC 2920/2010. Die eingewogene Substanzmenge betrug ca. 5 - 10 mg, die Heiz- und Abkühlraten 10 K/min.

Als Übergangstemperaturen für Phasenübergänge erster Ordnung wurden die Maxima angegeben, die Integration der erhaltenen Signale liefert die Übergangsenthalpien, während als Glasstemperatur die Temperatur am Wendepunkt der Glasstufe angegeben wurde.

Röntgenstreuung

Die Aufnahme erfolgte an makroskopisch unorientierten Proben im Step-Scan-Modus mit einem Goniometer „D 5000“ der Firma Siemens mit strichfokussiertem Primärstrahl im $\Theta/2\Theta$ -Modus und nickelgefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 1.54 Å. Die erreichbare Auflösung betrug $2\Theta = 0.045^\circ$. Die Streuintensitäten wurden mit einem Szintillationszähler mit Energiediskriminator registriert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm „DIFFRAC ATPlus“ der Firma Bruker. Zur

Temperierung der Proben wurde eine Heizzelle gebaut, die es erlaubte die Temperatur auf ± 1 K genau einzustellen.

Zur Aufnahme der Diffraktogramme der nanoporösen Gläser und der Hexagone wurden die Proben mit einem punktförmigen Röntgenstrahl aus nickelgefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 1.5418 \AA bzw. einem Synchrotronstrahl der Wellenlänge 1.0331 \AA (CHESS, Cornell University, USA) durchstrahlt und die gestreute Strahlung mit einem „Imageplate-System“ (bestehend aus einer CCD-Kamera, die roentgeninduzierte, photostimulierte Lumineszenz misst) zweidimensional registriert. Die Auswertung erfolgte über ein selber geschriebenes Delphi-Programm („Yogrey“), das die der Intensität entsprechenden Graustufen in Abhängigkeit des Abstandes vom Primärstrahl auswertet und anhand der Messgeometrie die Netzebenenabstände bzw. die zugehörigen Winkel bezogen auf $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung errechnet.

Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Für die frequenz- und temperaturabhängigen Messungen der komplexen dielektrischen Funktion wurde der von Kremer beschriebene Messaufbau verwendet [83]. Die Substanz befand sich dabei als Dielektrikum zwischen zwei kleinen vergoldeten Stahlplatten in Plattenkondensatorgeometrie. Der Durchmesser der Kondensatorplatten betrug 10 mm , die Schichtdicke bei Messungen an Bulksubstanzen wurde mit Hilfe von Glasfaserspacern auf $50 \text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Die Temperatursteuerung Quatro (Firma Novocontrol) erlaubte die Bestimmung der Temperatur an den Kondensatorplatten und damit direkt an der Probe mit einer Genauigkeit von $\pm 0.01 \text{ K}$. Innerhalb dieses Temperaturintervalls blieb die Temperatur während eines Messzyklusses konstant. Mit einem LCR Meter (4284A der Fa. Hewlett Packard) wurde die Kapazität und der Widerstand des Kondensators in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz gemessen. Für die Messungen bei niedrigeren Frequenzen bis 10^{-2} Hz wurde ein Impedanz-Analyzer Solartron der Firma Schlumberger verwendet.

Die Messung an den porösen Gläsern erfolgte in gleicher Geometrie mit Aluminiumfolien beschichteten Proben und einem Solartron-Schlumberger frequency response analyzer FRA 1260 mit einer Novocontrol Messzelle BDC-S ($10^{-2} - 3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$).

UV-Vis-Absorptionsspektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Absorptionsspektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer Lambda 9 spectrometer mit einer spektralen Auflösung von 2 nm.

Photolumineszenz- und Anregungsspektroskopie

Die Aufnahmen der Photolumineszenz- sowie der Anregungsspektren wurden mit einem Shimadzu-Spectrofluorometer RF-1502 mit einer Auflösung von ca. 5 nm durchgeführt.

E Literaturverzeichnis

- [1] D. Haarer, D. Adam, J. Simmerer, F. Closs, D. Funhoff, L. Haeussling, K. Siemensmeyer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 252-253, 155-64, 1994
- [2] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **8**, 10, 815-819, 1996
- [3] I. Nagae, T. Fujimoto, Y. Hizuka, JP 11097176 **A2**, 1999
- [4] A. Takimoto, K. Komori, H. Sugiura, K. Nishiyama, JP 10282466, 1997
- [5] B. Wunderlich, J. Grebowics „Thermotropic Mesophases and Mesophase Transitions of Linear, Flexible Macromolecules“ *Adv. Polym. Sci* **60&61**, 1-59 (1984)
- [6] S. Chandrasekhar „Liquid Crystals“ 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [7] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh „Liquid crystals of disc-like molecules“ *Pramana* **9**, 471-480 (1977)
- [8] H. Zimmermann, P. Poupko, Z. Luz, J. Billard „Pyramidic Mesophases“ *Z. Naturforsch.* **40a**, 149-160 (1985)
- [9] O. Hermann-Schönherr, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner „Structure of an aromatic polyamide with disc-like mesogens in the main chain“ *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **7**, 791 (1986)
- [10] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff „Induktion flüssigkristalliner Phasen: Discotische Systeme durch Dotierung amorpher Polymere mit Elektronenacceptoren“ *Angew. Chem.* **101**, 934-938 (1989)
- [11] B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, J.H. Wendorff „A plastic columnar discotic phase D_p “ *Liquid Crystals* **20**, 627-633 (1996)
- [12] B. Yahiaoui, A. Gharbi, M. Kleman, J. Malthete „Phases hexagonales columnaires thermotrope et lyotrope: défauts observés par cryofracture et caractère anomal du thermotrope“ 8^e Colloque d'Expression Française sur les Cristaux Liquides, St Valéry (1997)
- [13] U. Buchenau: „Glaszustand und Glasübergang“ in: 22. IFF Ferienkurs 1991, Physik der Polymere (Jülich: KFA Jülich 1991) 9.1-9.41

- [14] G. Adam, H.J. Gibbs „On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids“ J. Chem. Phys. **43**, 139-146 (1965)
- [15] W. Götze, L. Sjögren, Transp. Theory Stat. Phys. **24**, 801 (1995)
- [16] H. Vogel „Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten“ Physik. Zeitschr. **22**, 645 (1921)
- [17] G.S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925)
- [18] G. Tamann, W. Hesse, Z. anorg. u. allg. Chem. **156**, 245 (1926)
- [19] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids“ J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701-3706 (1955)
- [20] R. Böhmer, C.A. Angell „Local and Global Relaxations in Glass Forming Materials“ in „Disorder Effects on Relaxational Processes“ R. Richert, A. Blumen (eds), Springer Verlag, Berlin (1994)
- [21] Th. Christ, A. Greiner, R. Sander, V. Stümpflen, J.H. Wendorff „Multicoloured Chromophore for White-Light-Emitting Diodes“, Adv. Mat. **9**, 219-222 (1997)
- [22] I.H. Stapff, V. Stümpflen, J.H. Wendorff, D.B. Spohn, D. Möbius, „Multi-layer light emitting diodes based on columnar discotics“, Liq. Cryst., **23**, 613 (1997)
- [23] S.A. Carter, J. C. Scott, P. J. Brock, "Enhanced luminance in polymer composite light emitting diodes", Appl. Phys. Lett. **71** (9), 1145-7, (1997)
- [24] D.J. Broer, „Creation of Supramolecular Thin Film Architectures with Liquid-Crystalline Networks“, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **261**, 513 (1995)
- [25] A. Golemme, S. Zumer, D.W. Allender, J.W. Doane, Phys. Rev. Lett, **61**, 1937, 1988
- [26] A. Golemme, S. Zumer, J.W. Doane, M.E. Neubert, Phys. Rev. A, 1988, **37**, 559
- [27] G.P. Crawford, R. Stannarius, J.W. Doane, Phys. Rev. A, 1991, **44**, 2558
- [28] G.P. Crawford, D.W. Allender, J.W. Doane, Phys. Rev. A, 1992, **45**, 8693
- [29] G. Liu, Y. Li, J. Jonas, J. Chem. Phys., 1991, **95**, 6892
- [30] G.S. Iannacchione, G.P. Crawford, S. Zumer, J.W. Doane, D. Finotello, Phys. Rev. Lett., 1993, **71**, 2595
- [31] K. Miyamo, Phys. Rev. Lett., 1979, **43**, 51
- [32] G. Schwalb, F.W. Deeg, Phys. Rev. Lett., 1995, **74**, 1383

- [33] G.S. Iannacchione, J.T. Mang, S. Kumar, D. Finotello, Phys. Rev. Lett, 1994, **73**, 2708
- [34] L. Naji, F. Kremer, R. Stannarius, Liq. Cryst., 1998, **24**, 363
- [35] Y. Panarin, F.M. Aliev, C. Rosenblatt, Phys. Rev. Lett. 1998, **81**, 2699
- [36] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeier, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer „Transient Photoconductivity in a Discotic Hexagonal Plastic Crystal“ Adv. Mat. **8**, 815-819 (1996)
- [37] A. Ochse, A. Kettner, J. Kopitzke, J.H. Wendorff und H. Bäßler, „Transient photoconduction in discotic liquid crystals“, Phys. Chem. Chem. Phys., **1999**, 1, 1757-1760
- [38] D. Janietz, K. Praefcke, D. Singer, Liq. Cryst., 13, 2, 247-253, **1993**
- [39] B. Paul, Diplomarbeit, Marburg, **1997**
- [40] B. Paul, „Synthese, Charakterisierung und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer diskotischer Multiin-Systeme“, Dissertation, Marburg, **2000**
- [41] J. Kopitzke, „Niedrigmolekulare und polymere Diskoten: Synthese und Charakterisierung von Struktur und Phasenübergängen neuer Triphenylenderivate“, Diplomarbeit, Marburg, **1996**
- [42] B. Glösen, A. Kettner, J. Kopitzke und J.H. Wendorff, „On the character of the glass transition in columnar discotics“, J. Noncryst. Solids, 241, 113, **1998**
- [43] A. Kettner, „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer diskotischer Triphenylenderivate“, Dissertation, Marburg, **1998**
- [44] I.M. Matheson, O.C. Musgrave, C.J. Webster: „Oxidation of Veratrole by Quinones“, Chem. Commun. **1965**, 278-9
- [45] M. Piattelli, F. Fattorusso, R.A. Nicolaus, S. Magno: „The Structure of Melanins and Melanogenesis, V. Ustilagomelanin“, Tetrahedron **21**, 3299-336 (1965)
- [46] W. Kreuder, H. Ringsdorf: „Liquid Crystalline Polymers with Disc-like Mesogens“, Makromol. Chem., Rapid Commun. **4**, 807-15 (1983)
- [47] H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J.H. Wendorff: „Induction of a Nematic Columnar Phase in a Hexagonal Ordered Phase Forming System“, Liq. Cryst. **10**, 161-8 (1991)
- [48] P. Schuhmacher, P. Henderson, unveröffentlichte Ergebnisse, 1994

- [49] H.O. Wirth, O. Königstein, W. Kern „Jodierung aromatischer Verbindungen mit Jod und Jodsäure“ Liebigs Ann. Chem. **634**, 84-104 (1960)
- [50] E. Späth, K. Giban „Über die Konstitution des Sappanins“ Monatsh. Chem. **55**, 342-351 (1930)
- [51] P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher „Synthesis of funktionalized triphenylenes and dibenzopyrenes, Precursor molecules for polymeric discotic liquid crystals“ Liq. Cryst. **18**, 191-195
- [52] R.E. Ireland, D.M. Walba: „Demethylation of Methyl Aryl Ethers: 4-Ethoxy-3-Hydroxybenzaldehyde“, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 567-70 (1988)
- [53] T. S. Wheeler: „Flavone“, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 478-81 (1952)
- [54] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: „Polymeranalytik, Bd. 2“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- [55] A. Guinier: „X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies“, W. H. Freeman, San Francisco, 1963
- [56] N.F. Mott, E.A. Davis „Electronic Processes in non-crystalline Materials“ Oxford University Press (1971)
- [57] J.C. Dyre „The random free-energy barrier model for AC conductivity in disordered solids“ J. Appl. Phys. **64**, 2456-2468 (1988)
- [58] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J.H. Wendorff, „Induktion flüssigkristalliner Phasen: Discotische Systeme durch Dotierung amorpher Polymere mit Elektronenacceptoren, Angew. Chem. 101, **7**, (1989)
- [59] R. Ionov, A. Angelova, J. Phys. Chem., **99**, 17606-17614, 1995
- [60] A. C. Arias, M. Granström, D. S. Thomas, K. Petritsch, R. H. Friend, Physical Review, 60, **3**, 1999
- [61] J. Hübner, Diplomarbeit, Marburg, 1999
- [62] W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough, K. E. Rieckhoff, Phys. Rev. Lett., **10**, 400, 1963
- [63] S. Singh, L. T. Bradley, Phys. Rev. Lett., 18, **127**, 1965
- [64] A. Kettner, J. H. Wendorff, „Modifications of the mesophase formation of discotic triphenylene compounds by substituents“, Liq. Cryst. **26**, 483 (1999)
- [65] M. Werth, „Struktur und Dynamik kolumnarer Packungen“, Dissertation Mainz 1992

- [66] S. Havriliak, S. Negami „A Complex Plane Analysis of Dispersions in Some Polymer Systems“ J. Polym. Sci. C **14**, 99-117 (1966)
- [67] S. Havriliak, S. Negami „A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in some Polymers“ Polymer **8**, 161-210 (1967)
- [68] A. Bayer, Diplomarbeit, Marburg, 1999
- [69] S. Marguet, D. Markovitsi, P. Millie und H. Sigal, „Influence of Disorder on Electronic Excited States: An Experimental and Numerical Study of Alkylthiotriphenylene Columnar Phases“, J. Phys. Chem. B 1998, **102**, 4697-4710
- [70] C. Ecoffet, D. Markovitsi, P. Millié, J.-P. Lemaistre, Chemical Physics **177** (1993) 629-643
- [71] Th. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J.H. Wendorff, „Columnar Discotics for Light Emitting Diodes“, Adv. Mat. **9**, 48-52 (1997)
- [72] Th. Christ, F. Geffarth, B. Glösen, A. Kettner, G. Lüssem, O. Schäfer, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, V. V. Tsukruk, „Analysis of light emitting diodes by X-ray reflectivity measurements“, Thin Solid Films, 1997, **302**, 214
- [73] Th. Christ, Diplomarbeit, Marburg, 1996
- [74] G. Strobl, in „The Physics of Polymers“, Springer Verlag, Heidelberg 1996, Seite 157
- [75] W.L. Winterbottom, Acta Metallurgica, 1967, **15**, 303; H. Sato, S. Shinozaki, Surf. Sci., 1970, **22**, 229
- [76] B. Kevenhörster, Diplom-Arbeit, Marburg, 1998
- [77] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer, Phys. Rev. E, 1996, **54**, 5377
- [78] Autorenkollektiv, „CD Römpf Chemielexikon“, 9., korrigierte und verbesserte Auflage, Ver. 1.0, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [79] G. Meier, B. Gerharz, D. Boese, E.W. Fischer, J. Chem. Phys. **94**, 4 (1991)
- [80] M. Möller, J.H. Wendorff, M. Werth, H.W. Spiess, „The nature of the glass transition in a columnar hexagonal ordered phase“, J. Non-Cryst. Sol. **170**, 295-299 (1994)

- [81]D. Markovitsi, A. Germain, P. Millie, P. Lecuyer, „Triphenylene Columnar Liquid Crystals: Excited States and Energy Transfer“, J. Phys. Chem. **99**, 1005-1017 (1995)
- [82]H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J.H. Wendorff: „Induction of a Nematic Columnar Phase in a Hexagonal Ordered Phase Forming System“, Liq. Cryst. **10**, 161-8 (1991)
- [83]F. Kremer, D. Boese, G. Meier, E.W.Fischer „Broadband dielectric spectroscopy on the molecular dynamics in polymer model-systems: polyphenylmethylsiloxane and linear and star-branched poly(cis-1,4-isoprene)“, Progr. Colloid Polym. Sci. **80**, 129 (1989)

Lebenslauf

Name: Jörg Kopitzke
geboren am: 10.01.1971 in Stade

1977 - 1981 Pestalozzi-Grundschule Stade
1981 - 1983 OS Camper-Höhe, Stade
1983 - 1990 Gymnasium-Athenaeum Stade
07.05. 1990 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

WS 90/91 - SS 96 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
07/92 - 08/92 Industriepraktikum bei Dow Chemical, Stade
16.04.93 Diplomvorprüfung in Chemie
WS 93/94 - SS 94 Mitarbeit als Betreuer im Chemischen Praktikum für
Medizinstudenten

03/94 - 04/95 Industriepraktikum bei Dow Chemical, Stade
01/96 - 09/96 Diplomarbeit in physikalischer Chemie unter der Leitung
von Prof. J.H. Wendorff, Titel: „Niedrigmolekulare und
polymere Diskoten: Synthese und Charakterisierung von
Struktur und Phasenübergängen neuer Triphenylenderivate“
30.09.1996 Diplomzeugnis in Chemie

seit 01.11.1996 Promotion an der Philipps-Universität Marburg unter der
Leitung von Prof. J.H. Wendorff
seit 01.11.1996 Wissenschaftliche Hilfskraft m.A. im Fachbereich
Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg
seit 15.08.1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Sonderforschungsbereich 383 „Unordnung in Festkörpern
auf mesoskopischen Skalen“

Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht und auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Veröffentlichungen

B. Glösen, A. Kettner, J. Kopitzke, J.H. Wendorff „On the character of the glass transition in columnar discotics“, J. Non-Crystalline Solids“, **241**, 113 (1998)

B. Kevenhörster , J. Kopitzke*, V. Tsukruk, J.H. Wendorff, Adv. Mat., **11**, 246 (1999)

A. Ochse, A. Kettner, J. Kopitzke, J.H. Wendorff und H. Bäßler, „Transient photoconduction in discotic liquid crystals“, Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, 1757-1760 (1999)

J. Kopitzke, J.H. Wendorff, Columnar Discotics in Confined Geometries, Liq. Cryst., **27**, **5**, 643-648 (2000)

J. Kopitzke, J. H.Wendorff, „Diskotische Flüssigkristalle: Materialien für die Optoelektronik“, Chemie in unserer Zeit, **1**, (2000)

A. Bayer, J. Kopitzke, F. Noll, J.H. Wendorff, „Polymer dispersed discotics: Structure, dynamics and optoelectronic properties“, in Vorbereitung

A. Bayer, J. Hübner, J. Kopitzke, M. Oestreich, W. Rühle, J.H. Wendorff, „Time resolved fluorescence in 3-dim. Ordered columnar discotic materials,, in Vorbereitung

Tagungsbeiträge (P = Poster, V = Vortrag):

B. Glösen, A. Kettner, J. Kopitzke, W. Ruland, J.H. Wendorff, „Discotic Liquid Crystals with Unusual Vitrification Behaviour“, 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg 09.-11. April 1997 (P)

Th. Christ, B. Glösen, A. Kettner, J. Kopitzke, V. Stümpflen, J.H. Wendorff
„Composés discotiques pour des applications électro-optiques“ 8ème Colloque
d'Expression Française sur les Cristaux Liquides, St. Valery sur Somme 16.-19.
September 97 (V)

B. Kevenhörster, J. Kopitzke, J.H. Wendorff, „Spontaneous Microstructuring of
Discotic Liquid Crystals“, 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg,
April 1998 (P)

A. Kettner, J. Kopitzke, C. Kayser, HW. Spiess, „Bewegungsgeometrie und
Temperaturabhängigkeit der Glasrelaxation in diskotischen Flüssigkristallen
unterschiedlicher Ordnung“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen
Gesellschaft, Bayreuth 1998 (P)

A. Kettner, J. Kopitzke, V. Stümpflen, J.H. Wendorff, „Columnar Discotic
Materials for Optoelectronic Applications“, Chemistry and Characterization of
Molecules in Mesophases, Bayreuth 1998 (P)

A. Kettner, J. Kopitzke, J.H. Wendorff, “Novel Columnar Phases Induced in
Triphenylene Compounds via Substituents”, 28. Freiburger Arbeitstagung
Flüssigkristalle, Freiburg, 24.-26. März 1999 (P)

W. Fimmen, A. Kettner, J. Kopitzke, W. Ruland, J.H. Wendorff, “X-Ray Analysis
of the Intracolumnar Correlations in Discotics”, 28. Freiburger Arbeitstagung
Flüssigkristalle, Freiburg, 24.-26. März 1999 (P)

A. Bayer, J. Kopitzke, B. Glösen, J.H. Wendorff, „Columnar Discotics in
Confined Geometries“, 29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg,
22.-24. März 2000 (P)

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

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

Marburg, den 10.06.2000

Danksagung

Herrn Prof. J. H. Wendorff danke ich für die interessante und vielfältige Themenstellung und den Freiraum, den er seinen Mitarbeitern bei der Bearbeitung lässt, sowie für sein Interesse, viele gute Ideen und Unterstützungen. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Professor W. Heitz danke ich sehr herzlich für die Zurverfügungstellung verschiedener Laborplätze, sein Interesse an meiner Arbeit und guten Rat bei synthetischen Problemen. Ferner danke ich ihm für die Übernahme des Koreferates.

Birgit Glösen und Andreas Kettner danke ich für die angenehme Betreuung im Rahmen meiner Diplomarbeit, für die Einführung in das Gebiet der Diskoten und darüber hinaus. Barbara Kevenhörster danke ich für das nette Arbeitsklima und die vielen 3D-Effekte während ihrer Examensarbeit.

Ich danke Bianka Paul für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Untersuchungen der von ihr synthetisierten Pentainderivate. Und für die unterhaltsamen Anrufe. Andreas Seifert gilt mein Dank für das Kinetikmodell, genauso wie Frank Noll für die AFM-Messungen. Andreas Ochse danke ich für die (in dieser Arbeit nicht vorgestellten) Photoleitungsmessungen.

Jörg Steinmetzer und Miriam Bunge (Dow Chemical, Stade) danke ich für die DSC-Messungen an den porösen Gläsern.

Vielen Kollegen in der AG Wendorff danke ich für die vielen unterhaltsamen Stunden. Insbesondere danke ich Matthias für die stete Verbreitung sommerlicher Atmosphäre. Armin für die Diskussionen mit einem Physiker über die optischen Eigenschaften von Triphenylenen, Arndt für die GKK-Pausen und Pflege der Traditionen im Arbeitskreis.

Alexander danke ich für die Unterstützung bei der Betreuung der PCs und die Aktivitäten außerhalb der Universität.

Der gesamten Arbeitsgruppe, danke ich für das angenehme Arbeitsklima und viele nette Unternehmungen.

Besonderer Dank gilt Guido, Susi, Runar, Ilka und Andreas für die ersten Erfahrungen mit dem Studentenleben.

Weiterhin danke ich allen netten Leuten, die sich mir und mir wichtigen Menschen gegenüber fair, ehrlich und nett verhalten haben.

Insbesondere danke ich meinen Eltern, Schwester + Family und natürlich Hikari, durch die ich sehr viel gelernt habe.